

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude DANIEL

Ingénieur E.N.S.C.M. — Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etude cinétique de la polymérisation du propène sur des catalyseurs :

Oxyde de Chrome - Silice - Alumine

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 avril 1964 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, Président

MM. Ch. Eyraud, Y. Trambouze, A. Guyot, Examineurs

N° d'ordre 332

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude DANIEL

Ingénieur E.N.S.C.M. — Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Etude cinétique de la polymérisation du propène sur des catalyseurs :
Oxyde de Chrome - Silice - Alumine**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 avril 1964 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, Président

MM. Ch. Eyraud, Y. Trambouze, A. Guyot, Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESEURS

MM. MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON ..	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTE	Chimie industrielle	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE ..	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS de	
BERNARD	Physique industrielle	CECCATTY	Zoologie
MIGON	Astronomie	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Zoologie expérimentale	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
GAUTHIER Henri ..	Géologie générale	FRAISSE	Mathématiques
WAUTIER	Zoologie	LUBET	Physiologie
CHOPIN	Chimie biologique	PHILBERT	Physique nucléaire
CUEILLERON	Chimie	COHEN-ADAD	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	DAVID Louis	Géologie générale
EYRAUD Charles ...	Chimie physique appliquée	CHANEL	Psychophysiologie
		MAURY	Méthodes mathématiques de la physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GAUME	Physique	MM. GAUTHIER Jean ...	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire	CHENEVOY	Géologie appliquée
FERON	Mathématiques	GINET	Zoologie
LAFORGUE	Physique	ASCH	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.	MICHEL Pierre	Minéralogie
UZAN	Physique S.P.C.N.	DUCET	Biologie végétale

MAITRES DE CONFERENCES

Mlle MAITROT	Physique	MM. ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale	DESCOTES	Chimie organique
MM. GEVIN	Géologie générale	PICARD Philippe ..	Mathématiques
PONASSE	Mathématiques	LEMOIGNE	Botanique
d'INCAN	Physique	DEMARCO	Géologie générale
MARTEL	Mécanique	MICHEL Georges ..	Biochimie
LEFEBVRE	Mathématiques	LEBRETON	Biologie végétale
PERNET	Mathématiques	DAVID Jean	Biologie animale
CHERY	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
BERGEON	Physique C.S.U.	FEUVRAIS Louis ...	Physique Electricité
Mlle GAUTHIERON ..	Chimie biologique	PICARD Claude ...	Mathématiques
MM. MATHIEU	Mécanique des fluides	SCHMITT Roger	Physique M.P.C.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

A M. le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant



A M. le Professeur MOUSSERON

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Ecole Nationale de Chimie de Montpellier

En témoignage de mon respect et de ma gratitude

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES



Avant-propos

Le présent travail a été effectué de 1959 à 1964 dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne. Nous tenons à exprimer à M. le Professeur PRETTRE, Directeur de cet Institut, notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé, la confiance qu'il nous a accordée et l'aide bienveillante qu'il nous a apportée dans l'achèvement de notre travail.

Nous adressons nos remerciements à M. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a manifesté pour nos recherches et les conseils avisés qu'il nous a prodigués.

Que M. GUYOT, Maître de Recherches au C.N.R.S., trouve également ici l'expression de notre vive gratitude. Il nous a judicieusement orienté et guidé dans nos travaux et a pris une part importante dans l'interprétation de nos résultats. Nous n'oublierons pas la patience dont il a fait preuve dans les moments difficiles. Nous avons beaucoup apprécié le climat amical qu'il a su faire régner dans son service.

Les études que nous présentons ici ont pu être menées à bien grâce à l'appui matériel de la Compagnie des Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à M. MAIRE, Directeur des Recherches, M. GROSS, Directeur adjoint, M. LAPORTE et M. BUREAU, qui ont témoigné à notre égard une constante attention. Nous ne saurions oublier l'accueil qui nous a toujours été réservé au Centre de Recherches de La Croix de Berny par MM. VALLET, DUCHENE et leurs collaborateurs.

Les résultats concernant la résonance paramagnétique électronique qui sont incorporés dans cet ouvrage ont été obtenus grâce à la collaboration de M. PTACK dans les laboratoires du Professeur SADRON au Muséum d'Histoire Naturelle. Cette assistance fut très appréciée.

Il nous est aussi très agréable de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire et au personnel technique de l'Institut de Catalyse. Mlle BRACHET effectua pour nous des manipulations

souvent ingrates ; son aide nous a permis un travail plus rapide. Les services de M. MATHIEU et de Mme DECHATRE ont aidé à mener à bien les mesures de spectrographie infra-rouge que nous présentons dans ce mémoire. Enfin, MM. DE MOURGUES et GUILLOT ont participé à la mise au point des analyses chromatographiques. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

Nous sommes reconnaissant envers les Professeurs PRETTRE, Ch. EYRAUD, TRAMBOUZE et GUYOT de nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury de thèse.

Introduction

De nombreuses études concernant la polymérisation stéréospécifique des α oléfines ont été entreprises au cours de ces dernières années.

Le sujet présente un gros intérêt, tant par son importance théorique que par les propriétés pratiques des polymères.

C'est en 1955 que ZIEGLER (1) découvrit qu'il était possible de polymériser de l'éthylène à basse pression en utilisant un catalyseur organométallique. Ces travaux furent développés par l'Ecole italienne de NATTA. Etudiant plus particulièrement la question des α -oléfines, cet auteur (2) introduisit la notion de « catalyseur stéréospécifique ». Des catalyseurs, semblables à ceux que ZIEGLER avait préparés, conduisent à des polymères « tactiques », c'est-à-dire cristallins et de structure régulière, dont les propriétés rhéologiques se sont révélées remarquables. Parmi ces polymères, le polyéthylène et le polypropène ont acquis une importance industrielle particulière.

Le succès de ces travaux a orienté beaucoup de chercheurs vers la voie des catalyseurs organométalliques ; d'autres composés de ce type furent élaborés en vue d'accroître la stéréospécificité du procédé ZIEGLER-NATTA.

Toutefois, malgré leur grande activité, dans la synthèse des polyoléfines, les catalyseurs organométalliques présentent de sérieux incon-

vénients. Il est en particulier difficile d'éliminer totalement le catalyseur de la masse du polymère. Celle-ci pourra, par exemple, contenir des composés chlorés susceptibles de catalyser une oxydation ultérieure.

D'autres catalyseurs, moins actifs, mais de manipulation plus facile, et présentant en outre la possibilité d'une régénération après utilisation, peuvent donc présenter un intérêt. Ainsi, certains systèmes catalytiques à base d'oxydes de métaux de transition sont capables de provoquer la polymérisation d'oléofines et de dioléofines dans des conditions modérées de température et de pression (3-4-5-6). Jusqu'à présent, seule la polymérisation de l'éthylène a eu des applications industrielles. Les polymères d'oléofines plus lourdes n'ont pas conduit à des produits possédant une structure régulière, par exemple isotactique. En conséquence, ces systèmes catalytiques ont été jugés relativement peu intéressants et n'ont pas fait l'objet d'un très grand nombre de travaux.

Parmi tous les systèmes catalytiques possibles, le plus simple est incontestablement celui de la « PHILLIPS Petroleum Company », constitué par de l'oxyde de chrome déposé sur un gel de silice-alumine. Ce catalyseur, convenablement activé par l'air sec à 550° C environ ou sous vide à plus basse température, permet de polymériser les oléofines en présence ou non de solvant à des températures allant de 70° à 300° C et sous des pressions de l'ordre de 40 atmosphères (7-8). Il a été particulièrement étudié par l'Ecole soviétique de TOPCHIEV (9-10) dont les travaux ont porté surtout sur l'activation du catalyseur. Selon ces auteurs, l'activation provoque tout d'abord la déshydratation du support, puis la réduction ménagée du chrome à un état de valence moyen peu inférieur à 6, et enfin une réaction entre le support et l'oxyde de chrome qui conduirait à la formation d'un chromate d'aluminium. L'influence néfaste de l'eau sur l'activité catalytique a été mise en évidence par BORESKOV et ses collaborateurs (11); celle du degré d'oxydation du chrome a été confirmée par des études magnétochimiques de MIHAIL (12) et par des travaux utilisant la résonance paramagnétique électronique, dus à COSSEE (13), PETCHERSKAYA (14-15-16) et O'REILLY (17-18). Dans une étude sur la polymérisation du propène, TOPCHIEV (19) a montré qu'il y avait en fait deux processus concurrentiels de polymérisation: l'un dû au gel mixte silice-alumine, conduit à la formation d'oléofines supérieures de bas poids moléculaire en C₆, C₃, C₁₂, etc.; le second étant favorisé par l'utilisation d'un cocatalyseur organométallique, est le fait de l'ensemble du catalyseur et conduit aux hauts polymères.

Il est remarquable de constater, dans toutes ces études, que l'activité n'est définie que par des estimations qualitatives, ou encore par la quantité de polymère solide produite par gramme de catalyseur au bout d'un temps fixe de l'ordre de quatre heures. Les difficultés technologiques dues aux hautes pressions régnant dans le réacteur ont empêché jusqu'à présent de mener à bien de véritables études cinétiques. Un des rares résultats publiés sur ce sujet concerne la vitesse de polymérisation de l'éthylène par un système catalytique à base d'oxyde de molybdène (43). FRIEDLANDER note, en fonction du temps, la quantité d'éthylène qu'il faut introduire dans le réacteur pour maintenir constante la pression du monomère. Il observe une période d'induction de durée variable, puis ensuite une consommation de monomère proportionnelle au temps et à la concentration en catalyseur. En fonction de la température, il observe vers 235° C un maximum de l'activité catalytique qui est à rapprocher de celui qu'a rapporté TOPCHIEV (19) à 105° C dans le cas de la polymérisation du propène catalysée par l'oxyde de chrome.

L'application d'une méthode cinétique originale nous permet de présenter ici quelques résultats relatifs à l'activité des catalyseurs PHILLIPS dans la polymérisation du propène. Ce sont ces résultats qui constituent la partie essentielle de ce travail. Dans des travaux complémentaires, nous avons essayé de relier ces résultats à des caractéristiques physicochimiques du catalyseur, puis de dégager quelques hypothèses concernant le mécanisme réactionnel.

Le présent mémoire comprendra donc :

— Un premier chapitre où seront exposées les données physicochimiques obtenues sur le catalyseur.

— Dans le deuxième chapitre, nous aborderons l'étude de la réaction de polymérisation du propène. Nous décrirons les techniques expérimentales utilisées et essaierons d'exprimer les lois générales qui régissent la réaction.

— La troisième partie sera consacrée à l'examen de l'influence de divers facteurs tels que la température et le degré d'oxydation du chrome sur la loi cinétique.

— La quatrième partie traitera des phénomènes secondaires susceptibles de perturber la cinétique de la réaction.

— Enfin, dans le dernier chapitre, nous étudierons la structure des polymères obtenus dans les divers essais nécessités par les précédentes études.

CHAPITRE I

LE CATALYSEUR

A. — ELABORATION DU CATALYSEUR

Le catalyseur est préparé, selon le procédé mis au point par la PHILLIPS Petroleum C°, par imprégnation d'un gel de silice-alumine avec une solution d'acide chromique. Après essorage et séchage à l'air, le gel est rendu actif par un traitement thermique à 550° C environ, dans un courant d'air sec.

Le support de silice-alumine

Le gel de silice-alumine est un catalyseur de craquage commercial produit par la firme KETJEN (Pays-Bas).

Après déshydratation complète, il contient :

- 12,9 % d'alumine
- 0,011 % de Na_2O
- 0,036 % de Fe
- 0,60 % d'ions sulfates.

Des isothermes d'adsorptions-désorption d'azote, effectuées par WEILL (20), ont permis de calculer la surface spécifique d'un tel gel. Elle est de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ à la température ambiante.

Les pores ont un rayon moyen de $20 \text{ \AA}$ et se répartissent suivant une distribution très étroite.

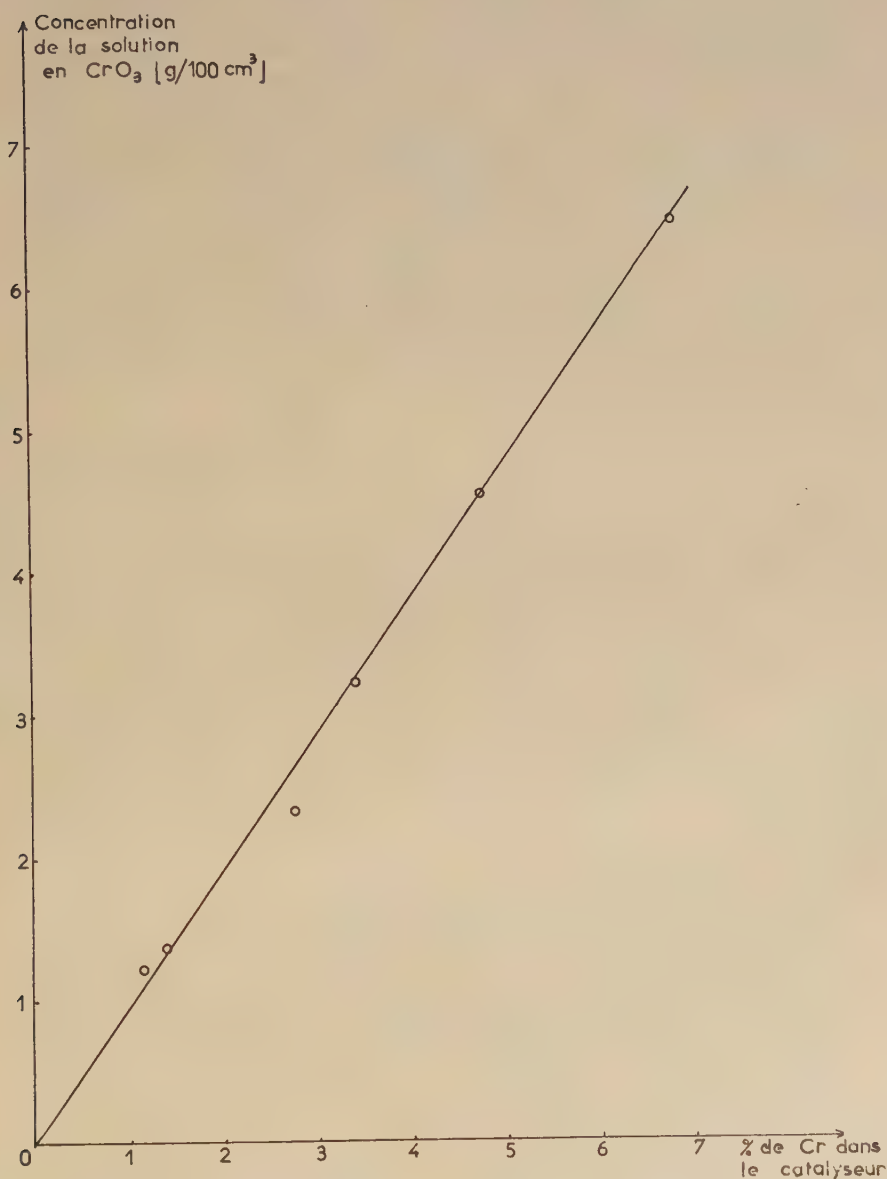


Figure 1. — Relation entre la concentration de la solution d'imprégnation et la teneur en chrome du catalyseur.

Imprégnation du support

Une certaine quantité du gel précédent (400 g environ) est placée dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, dans lequel on intro-

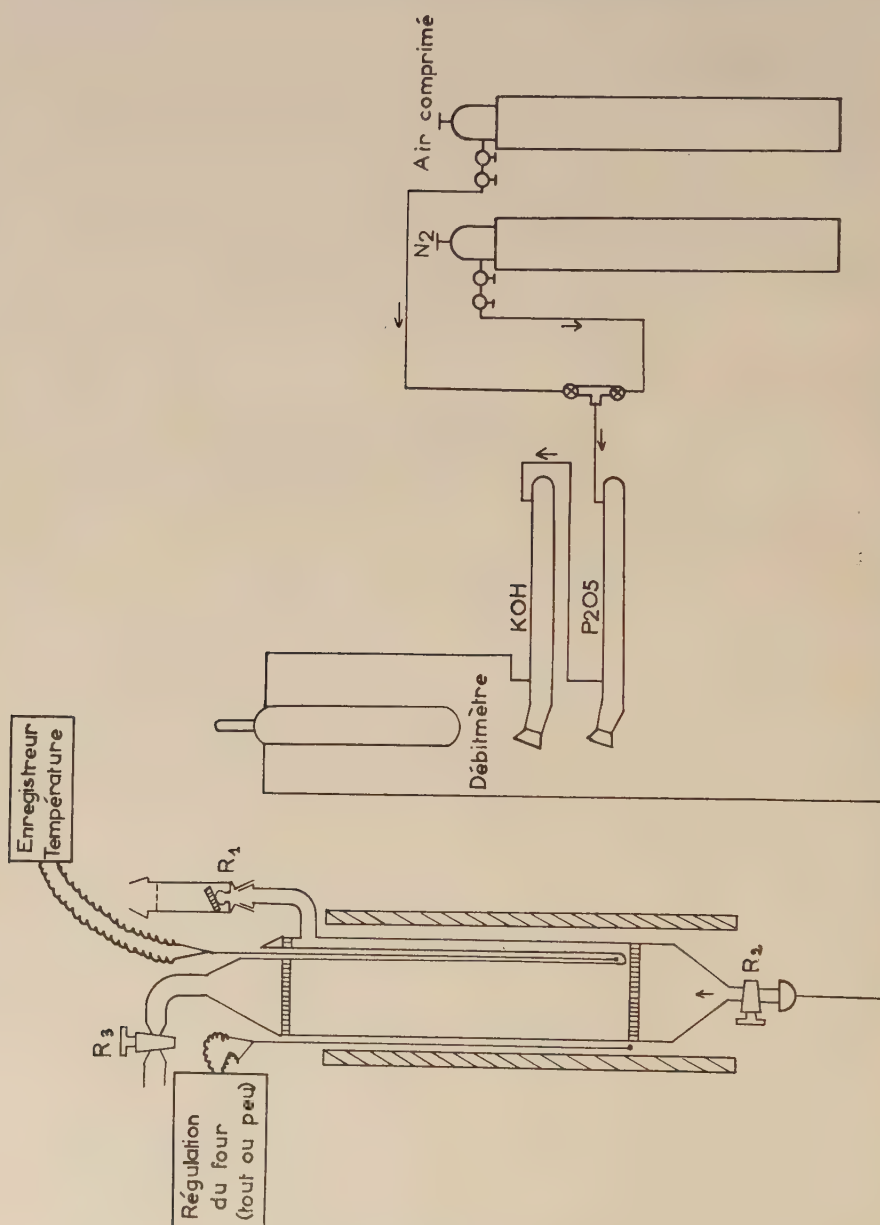


Figure 2. — Appareillage d'activation du catalyseur.

duit 1500 cm³ d'une solution d'acide chromique (CrO₃ R.P. de pureté garantie). L'ensemble est porté à l'ébullition pendant deux heures.

Le gel imprégné est ensuite essoré sur buchner, séché pendant 24 heures dans une étuve à 110° C et tamisé. La teneur en chrome du gel obtenu dépend essentiellement de la concentration de la solution imprégnante. La figure 1 montre qu'il existe une relation sensiblement linéaire entre ces deux facteurs.

Remarque. — Il faut bien noter que les opérations d'essorage et de séchage sont difficilement reproductibles. D'autre part, les quantités respectives de solution imprégnante et de gel Ketjen ont une influence sur la teneur en chrome du catalyseur.

Toutefois, la droite de la figure 1 nous donne une idée du chrome contenu dans le catalyseur, connaissant la concentration de la solution d'imprégnation.

Activation du gel chromé

L'appareillage d'activation est schématisé sur la figure 2. Il comprend essentiellement une cellule en verre Pyrex, un four électrique réglé à $\pm 2^\circ$ C à 500° C et un système de circulation de gaz (air ou azote) avec colonnes desséchantes.

La cellule, représentée sur la figure, est un cylindre comportant dans sa partie inférieure un disque de verre fritté (Pyrex n° 0) supportant le catalyseur. Une gaine thermométrique permet le contrôle de la température à l'aide d'un thermocouple. Le catalyseur est en fait maintenu en suspension fluide par le courant gazeux qui circule de bas en haut. Le débit de ce courant est contrôlé par un débitmètre placé en amont. Pour éviter que les gaz n'entraînent une trop grande quantité de catalyseur hors de la cellule, celle-ci comporte dans sa partie supérieure un disque de verre fritté (Pyrex n° 2).

Une tubulure latérale permet l'introduction du catalyseur. Elle se termine par un rodage sur lequel est appliqué un raccord obstrué par une fine paroi de verre. Cette paroi joue le rôle d'un robinet (R₁) car elle peut être rompue par une masselotte métallique constituant un marteau magnétique.

Pendant l'activation, ce robinet est fermé. Les gaz introduits au bas de la cellule par le robinet R₂ s'échappent, après avoir traversé le

verre fritté, par la tubulure centrale, le robinet R_3 étant ouvert. L'activation est réalisée en faisant circuler dans la cellule un courant d'air sec aux environs de 550°C pendant 4 heures. Le catalyseur est ensuite refroidi au sein de la cellule sous un courant d'azote sec. La cellule est isolée par fermeture des robinets d'entrée et de sortie des gaz, puis séparée de l'appareillage d'activation.

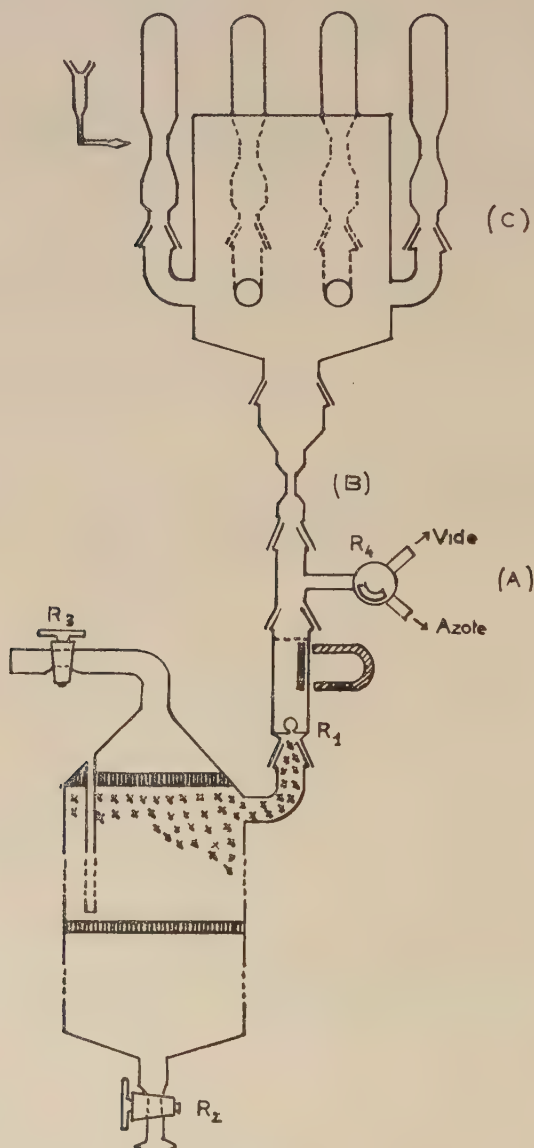


Figure 3. — Cellule d'activation et remplissage des ampoules.

Stockage du catalyseur

Il est absolument nécessaire de manipuler le catalyseur à l'abri de l'air et de l'humidité atmosphérique. C'est pourquoi le catalyseur est transféré et stocké dans des ampoules scellées. La figure 3 représente l'appareillage et le mode de remplissage des ampoules.

On fixe sur la cellule d'activation une cellule porte-échantillon (partie C de la figure) sur laquelle sont adaptées latéralement les ampoules destinées à recevoir le catalyseur. Ces ampoules sont des tubes Pyrex, à paroi mince, rétrécies dans leur partie médiane et terminées par un rodage s'adaptant à un de ceux de la cellule porte-échantillon.

Entre les deux cellules, on a disposé deux raccords A et B. Sur le raccord A, un robinet à trois voies (R_1) permet de faire le vide ou d'introduire de l'azote dans l'ensemble de l'appareillage. Le raccord B est rétréci dans sa partie médiane en prévision d'un scellement ultérieur.

Cet édifice réalisé, on commence, à l'aide de R_1 , par purger l'ensemble (A, B, C), isolé de la cellule d'activation par le robinet magnétique R_1 . Il suffit ensuite de briser la paroi de verre mince de R_1 pour faire communiquer les deux parties où l'on établit le vide. On retourne alors l'ensemble de l'appareillage et le catalyseur, par gravité, tombe dans la cellule porte-échantillon. Celle-ci est isolée par scellement de B et on la détache de l'édifice. On peut ainsi faire « couler » dans chaque ampoule une certaine quantité de catalyseur. Toute ampoule est ensuite scellée et séparée du porte-échantillon. Son contenu est déterminé par pesée.

Dix ampoules pourront ainsi être préparées après chaque opération d'activation. Elles sont stockées en vue d'essais de polymérisation et de dosage sur le catalyseur.

B. — ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE CATALYSEUR

Dosages effectués sur le catalyseur

Deux types de dosages doivent être effectués sur le catalyseur activé : détermination de la teneur d'une part en chrome total et d'autre part en chrome hexavalent, soluble dans l'eau (21-2). A l'aide des deux valeurs ainsi trouvées, il sera possible de calculer un « degré moyen d'oxydation » du chrome (12), en supposant que, dans le gel activé, il ne possède que les valences 3 ou 6.

Remarque. — Nous avons montré, à l'aide de la résonance paramagnétique électronique, que cette hypothèse est fausse. En effet, cette technique a permis de mettre en évidence dans ce catalyseur le degré d'oxydation + 5 du chrome. Mais les sites Cr^{+5} sont peu nombreux et l'on pourra considérer que la connaissance du degré d'oxydation moyen, tel qu'il est défini ici, caractérise suffisamment le catalyseur.

Détermination de la teneur totale en chrome

Deux types de méthodes ont été essayés au cours de nos travaux :

— La méthode par fusion alcaline oxydante, préconisée par SELWOOD et LYON (23-24) consiste à attaquer le catalyseur par le peroxyde de sodium. L'attaque a lieu dans un creuset en nickel. Après fusion complète, le contenu du creuset est repris par de l'eau. Une acidification sulfurique permet d'obtenir une solution limpide, le chrome se retrouvant en totalité à l'état de valence 6. L'eau oxygénée formée est décomposée par ébullition et la liqueur oxydante est titrée en retour par manganimétrie, en présence de sel ferreux.

Cette méthode fournit en général de bons résultats ; toutefois, la quantité d'acide sulfurique nécessaire est délicate à déterminer et, pour des traitements identiques, nous obtenons parfois un précipité de gel de silice. Ce gel de silice adsorbe les sels de chrome. Il s'ensuit que le dosage fournit des résultats trop faibles.

— Une nouvelle méthode a donc été mise au point. Elle consiste en une attaque sulfo-fluorhydrique du catalyseur. La silice est éliminée sous forme de SiF_4 ; une oxydation en milieu alcalin par le peroxyde de sodium fait passer tout le chrome au degré d'oxydation + 6. On dose volumétriquement par iodométrie la solution de chromate ainsi obtenue. Une telle technique nous a donné des résultats reproductibles, car la silice, éliminée par l'attaque fluorhydrique, n'est plus gênante. C'est cette méthode que nous emploierons préférentiellement.

Dosage du chrome hexavalent

L'activité du gel activé paraissant être une fonction de sa teneur en chrome de valence élevée, il est intéressant de doser les degrés d'oxydation les plus forts. D'après la littérature, il est possible de faire passer en solution le chrome hexavalent. Deux méthodes sont indiquées :

— Extraction à l'eau bouillante au sohxlet pendant une quinzaine d'heures, suivie de dosage par manganimétrie ou iodométrie.

— Solubilisation dans l'eau froide et dosage iodométrique, le catalyseur étant maintenu en suspension par agitation.

Pour un même échantillon, les deux méthodes ont été successivement essayées. La deuxième donne des résultats sensiblement inférieurs à ceux obtenus par la première. Nous avons pu réduire cet écart en lavant le catalyseur par de faibles quantités d'eau ou d'eau acidulée par ClH.

Cet écart peut s'expliquer par :

— Une oxydation lente du chrome au cours du traitement au sohxlet.

— Une adsorption des ions Cr^{+6} sur la silice-alumine du support.

— Une réduction légère par ClH au cours du dosage.

Nous avons vérifié que l'oxyde Cr_2O_3 extrait au sohxlet dans les mêmes conditions que ci-dessus ne fournit aucun ion Cr^{+6} . Ceci permet d'éliminer l'hypothèse de l'oxydation lente.

Le rapprochement de l'écart observé avec l'abaissement de la teneur en chrome lors de l'apparition d'un précipité de silice pour le dosage du chrome total par fusion alcaline incline à penser que c'est surtout le phénomène d'adsorption qui se manifeste.

La méthode que nous avons choisie est donc celle de l'extraction à l'eau bouillante au sohxlet. Bien que plus longue, elle donne des résultats qui semblent plus satisfaisants et surtout plus reproductibles.

Toutefois, cette opération devra plutôt être considérée comme un test que comme une véritable méthode d'analyse. En effet, au cours de la dissolution dans l'eau, on ne connaît pas bien le comportement des oxydes de degrés intermédiaires d'oxydation (4 ou 5) qui peuvent être présents dans le catalyseur.

Calcul du degré d'oxydation moyen du chrome

Si l'on appelle $[\text{Cr}^{+6}]$ le pourcentage de chrome hexavalent rapporté à la teneur en chrome total contenu dans le catalyseur, le degré d'oxydation moyen du chrome dans le gel est donné par l'expression :

$$\text{Degré d'oxydation moyen} = \frac{6 [\text{Cr}^{6+}] + 3 (100 - [\text{Cr}^{6+}])}{100}$$

Variations du degré d'oxydation moyen du chrome avec le débit d'air sec traversant la cellule au cours de l'activation.

Il est possible de se rendre maître du degré d'oxydation du chrome sur un catalyseur en faisant varier le débit d'air sec qui traverse la

TABEAU I

Température d'activation °C	Débit d'air V.V.H.	Teneur totale en Cr	Cr ⁺⁶ %	Degré moy. d'oxydation du Cr
531	0	2,31	18,6	3,56
543	15	3,05	26,2	3,79
545	20	2,19	36,0	4,08
553	40	3,05	52,4	4,55
533	60	3,05	55,2	4,66
539	80	2,76	62,7	4,88
535	160	3,05	79,8	5,39
533	160	2,76	76,4	5,29
534	300	2,19	84,1	5,52
535	300	3,05	84,3	5,53
526	400	2,76	88,5	5,66

N.B. — La durée de l'activation est de 4 heures pour chaque essai.

cellule au cours de l'activation. Pour ne pas être gêné par l'influence de la quantité de catalyseur introduite dans la cellule, les valeurs de ces débits sont rapportées à l'unité de volume de catalyseur. Les débits seront donc exprimés en :

$$\text{Volume d'air} / \text{Volume de catalyseur} / \text{Heure} \\ (\text{V. V. H.})$$

Cette expression correspond aussi à ce que l'on appelle vitesse spatiale horaire (V. S. H.).

Plusieurs activations de gels ont été effectuées sous des débits différents et à des températures voisines. Après dosage de ces gels, nous avons obtenu les valeurs consignées dans le tableau 1.

A l'aide de ces résultats, on a pu construire la courbe de la figure 4. Cette courbe montre qu'il est impossible, par simple circulation d'air, de conserver le degré d'oxydation + 6 du chrome sur le catalyseur après activation. D'autre part, même sans aucun débit d'air, le catalyseur ne contient pas uniquement du Cr_2O_3 après activation.

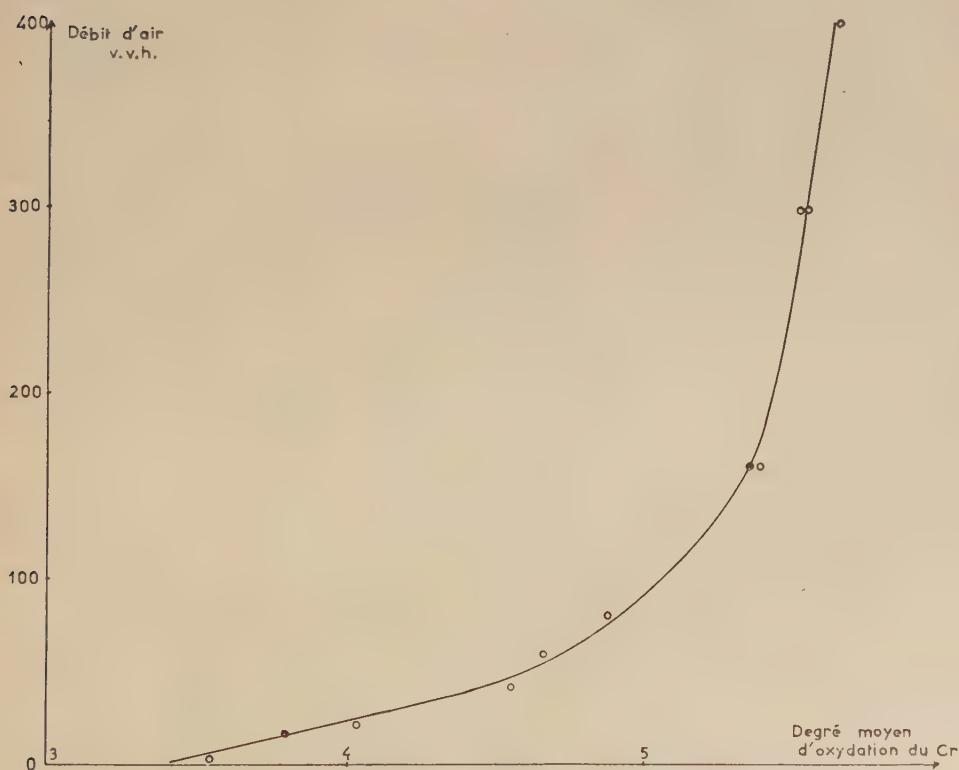


Figure 4. — Influence du débit d'air sec traversant la cellule au cours de l'activation sur le degré moyen d'oxydation du chrome dans le catalyseur.

Surface et rayon des pores du catalyseur

Plusieurs isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur nos gels à la température d'ébullition de l'azote. L'appareillage et la méthode utilisés, mis au point par BRUNAUER, EMMET et TELLER (25), ont fait l'objet de nombreuses descriptions (20).

TABEAU 2

Catalyseur	% de Cr total	Degré moyen d'oxydation du Cr	Surface spécifique m ² /g
Ketjen non chromé, traité par l'air sec dans les conditions d'une activation (400 v.v.h. - 515° C)	0	0	568
I	2,76	5,05	472
II	2,19	5,52	463
III	2,76	5,30	453
IV	2,76	4,88	440
V	3,05	5,39	436
VI	2,19	4,08	415
VII	3,05	4,55	395
VIII	3,05	3,79	333

Les isothermes d'adsorption ont permis de calculer les surfaces spécifiques des solides.

D'autre part, ces isothermes (figure 5) présentent à la désorption le phénomène d'hystérésis. En admettant l'hypothèse de la condensation capillaire dans des pores cylindriques, on a accès au rayon moyen des pores du solide par l'équation de KELVIN.

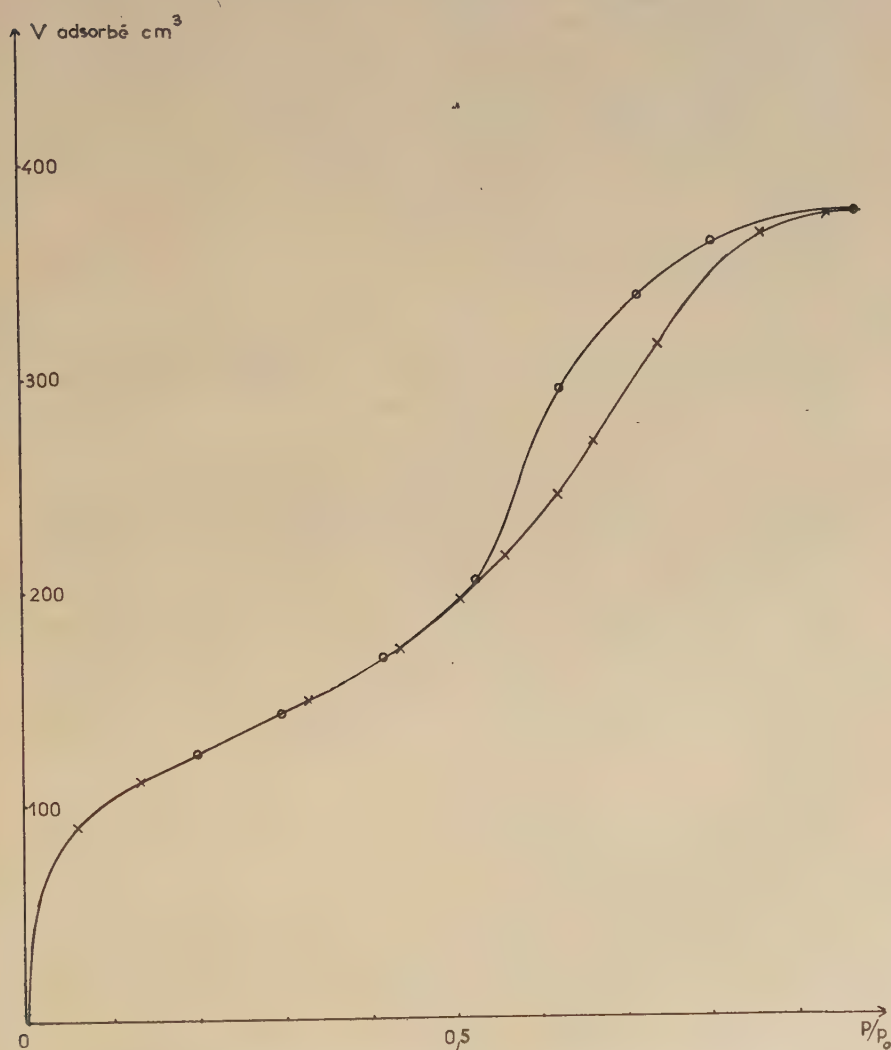


Figure 5. — Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur l'échantillon V.
Température de l'azote liquide. Masse de l'échantillon : 1,177 g.

Enfin, la méthode de calcul de BARRETT-JOYNER et HALLEND (26) fournit la répartition des divers rayons de pore existant dans le catalyseur.

Les résultats consignés dans le tableau 2 montrent tout d'abord que le fait de déposer du chrome sur du gel KETJEN abaisse assez fortement la surface spécifique. Cette surface diminue également sensiblement lorsque décroît le degré moyen d'oxydation du chrome. Enfin, elle semble dépendre aussi de la teneur en chrome total du catalyseur.

L'isotherme complète représentée sur la figure 5 et réalisée avec l'échantillon V fournit un rayon moyen de pore égal à $17,7 \text{ \AA}$, alors que le gel KETJEN non imprégné possède un rayon moyen de pore de $20,5 \text{ \AA}$ (20).

Thermogravimétrie

Le catalyseur est extrêmement sensible à l'humidité. Cette propriété est essentiellement due au support qui est lui-même très hygroscopique. Il a paru intéressant d'observer la perte de poids du gel en fonction de la température.

Ces études ont été effectuées dans les laboratoires de « La Croix de Berny ». Nous avons utilisé une thermobalance McBain munie d'un dispositif autosuiveur (27). L'échantillon est placé dans une nacelle de quartz suspendue au ressort de quartz de la balance. L'élongation du ressort est enregistrée automatiquement à l'aide du dispositif autosuiveur. Un thermocouple permet d'enregistrer également la température de l'échantillon. Les mesures ont été faites sous air sec, à la pression atmosphérique, en utilisant une montée en température par paliers isothermes. Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 6.

Une première thermogravimétrie est relative au support KETJEN, non chromé, sans aucun traitement. La courbe est identique à celle obtenue par WEILL (20).

Une deuxième thermogravimétrie est relative au support chromé (2,31 % de Cr) mais non activé. Après essorage, il a été seulement séché à l'étuve à 110° C pendant 48 heures. Il est ensuite resté à la température ambiante quelques jours avant l'expérience.

Les deux courbes ne coïncident que pour des températures supérieures à 300° C . On peut toutefois considérer que l'influence des

2,31 % de chrome sur le gel est très faible. L'écart observé aux températures modérées est certainement dû au fait que les gels, par suite de traitements préalables différents, n'ont pas la même teneur en eau au départ.

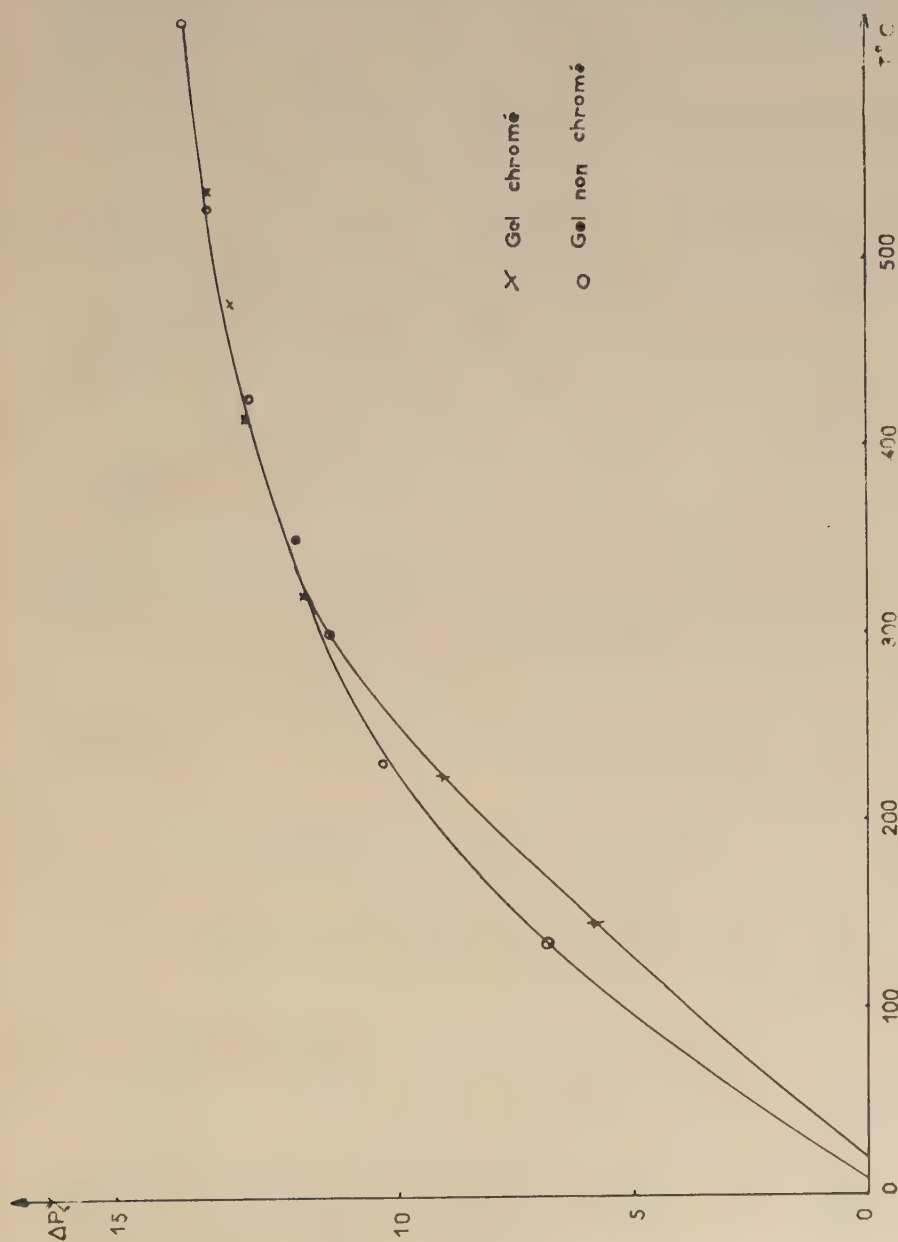


Figure 6. — Thermogravimétrie. Perte de poids en fonction de la température du gel Ketjen pur et du gel Ketjen chromé.

Analyse thermique différentielle

Cette technique, désormais classique, permet de mettre en évidence un effet thermique qui pourrait éventuellement se produire dans le catalyseur subissant un traitement quelconque. L'Ecole soviétique de TOPCHIEV s'est particulièrement intéressée à ce moyen d'étude du catalyseur. En collaboration avec RODE, cet auteur a essayé de suivre par analyse thermique différentielle l'activation d'un catalyseur du type Phillips (9-10-28). Ils ont mis en évidence l'existence d'un phénomène exothermique qui apparaît lorsque la préparation est portée à 108° C. Ce serait là une interaction de CrO_3 et Al_2O_3 car aucun des composés Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, CrO_3 ne donne lieu, à cette température, à l'observation d'un effet exothermique. TOPCHIEV pense que la réaction à 108° C conduit à la formation d'un chromate d'aluminium, ce qui aurait pour conséquence de stabiliser le chrome à la valence 6 vis-à-vis de l'effet réducteur dû à la température. L'appareillage que nous avons utilisé pour nos études est celui décrit par WEILL (20). Il se compose essentiellement d'un bloc de Kanthal cylindrique percé de trois cavités symétriques par rapport à son axe. L'une d'elle, remplie de Kieselghur calciné, permet de mesurer la température de l'expérience grâce à un thermocouple chromel-alumel disposé en son centre. La deuxième cavité est également remplie de Kieselghur calciné et la troisième contient le solide à étudier. Un thermocouple différentiel Pt, Pt-Rh à 10 % mesure les écarts de température entre ces deux dernières cavités.

L'ensemble du bloc laboratoire est placé dans un four DANOU à résistance de platine qui est soumis à une montée linéaire de température de 10° C/mn.

Les forces électromotrices fournies par les deux thermocouples sont enregistrées sur un Speedomax MECI X Y. Le déroulement du papier est proportionnel à l'élévation de température. Les écarts de température entre l'échantillon et le témoin donnent lieu à des pics de concavités différentes selon que le phénomène est exothermique ou endothermique.

Trois séries d'expériences ont été réalisées à l'aide de cet appareillage.

— La première, représentée par la courbe A de la figure 7, est relative au support KETJEN, non chromé, sans prétraitement. Cette courbe est identique à celle décrite par WEILL pour ce même gel : un pic endothermique, correspondant au départ de l'eau adsorbée physique-

ment, apparaît vers 150°C . Aux environs de $550^{\circ} - 580^{\circ}\text{C}$, on constate la présence d'un pic exothermique. D'après WEILL, TRAMBOUZE et PERRIN (29), ce dernier pic résulterait de la migration des groupements OH de l'intérieur du catalyseur vers la surface. Enfin, BARTHOMIEUX (30) émet l'hypothèse que l'action de ces hydroxyles sur les protons responsables de l'activité de Brönsted du gel, fournit des molécules d'eau qui réagissent avec les sites acides de Lewis. C'est cet effet, exothermique, qui se traduit par le pic à 550°C .

Un tel pic exothermique se retrouve toujours dans des gels doués d'une activité dégradante vis-à-vis des hydrocarbures.

— La courbe B de la figure 7 correspond à un gel KETJEN auquel on a fait subir un traitement identique à celui réalisé au cours de l'imprégnation, mais en remplaçant l'acide chromique par de l'eau distillée. Il n'y a pratiquement pas de modification par rapport à la courbe précédente : les deux pics sont toujours présents.

— Enfin, la courbe C concerne un catalyseur chromé (2,5 % de Cr), c'est-à-dire normalement imprégné par de l'acide chromique, séché à 110°C pendant 48 h. et non activé. La courbe présente toujours le

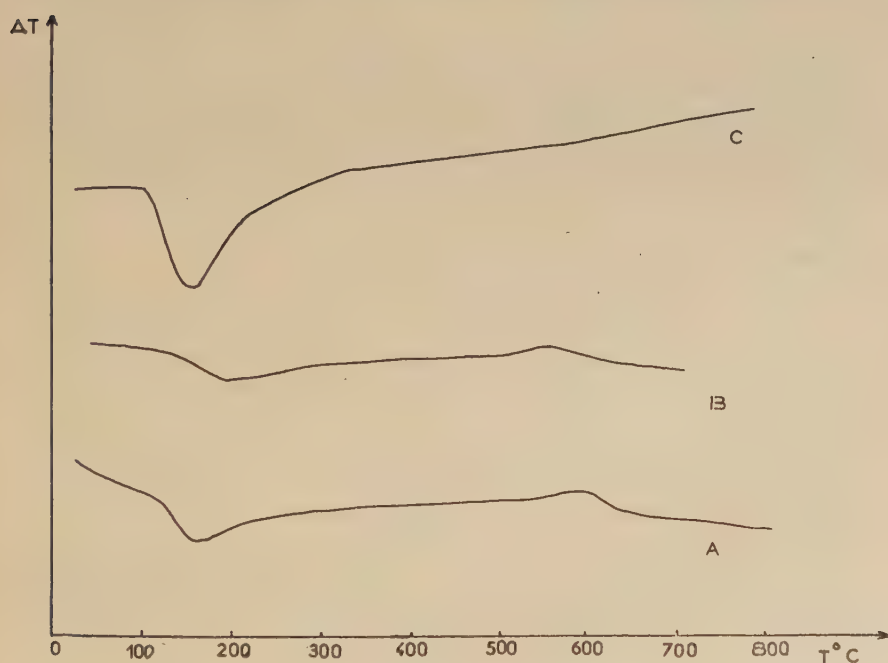


Figure 7. — Analyse thermique différentielle :

Courbe A : Ketjen pur.

Courbe B : Ketjen traité pendant 2 heures par l'eau distillée à l'ébullition.

Courbe C : Ketjen imprégné par l'acide chromique.

pic endothermique vers 150° C, mais il y a disparition complète du pic à 550 - 580° C.

Conclusion

Les expériences réalisées à l'aide de l'appareillage décrit ci-dessus ne nous ont pas permis de retrouver les résultats de TOPCHIEV et RODE relatifs aux silices-alumines chromées. Nous n'avons pu, en particulier, constater la présence du pic exothermique qui apparaît vers 108° C, signalé par ces auteurs. Peut-être est-il masqué par le pic endothermique correspondant au départ de l'eau adsorbée.

Par contre, on a pu montrer que le pic exothermique du KETJEN, situé vers 550° C, disparaît après dépôt d'oxyde de chrome sur ce gel. Un tel phénomène apparaît également lorsque l'on traite le KETJEN à la vapeur d'eau ou que l'on échange les protons par des ions Na⁺ (20-30). Comme dans ces deux derniers cas, on constate que le gel chromé possède une activité dégradante très faible (activité mesurée par le craquage du cumène), comparée à celle du KETJEN non traité. On peut penser que, dans le cas du gel chromé, le chrome, sous une forme plus ou moins oxydée, réagit avec les sites acides du Lewis. Ces sites de Lewis se trouvent ainsi bloqués et sont inertes vis-à-vis des molécules d'eau formées par l'action des hydroxyles sur les protons des sites de Brönsted. La réhydratation ne pouvant avoir lieu, il y a disparition du pic à 550° C.

Résonance paramagnétique électronique

Le phénomène de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), découvert par ZAVOISKY en 1945 (31), a trouvé une large application dans l'étude des solides paramagnétiques. Cette étude peut aussi convenir à l'étude des constituants peu stables qui peuvent se former sur la surface du catalyseur au cours d'une réaction. En effet, si ces composés contiennent des électrons célibataires, ils pourront donner lieu à un signal de résonance qui servira à les caractériser.

Dans le cas qui nous préoccupe, la R.P.E. va être un moyen de mettre en évidence divers degrés d'oxydation du chrome dans le catalyseur.

Les travaux entrepris dans ce sens ont débuté en collaboration avec M. TARROLE à « La Croix de Berny », sur un spectromètre de sa

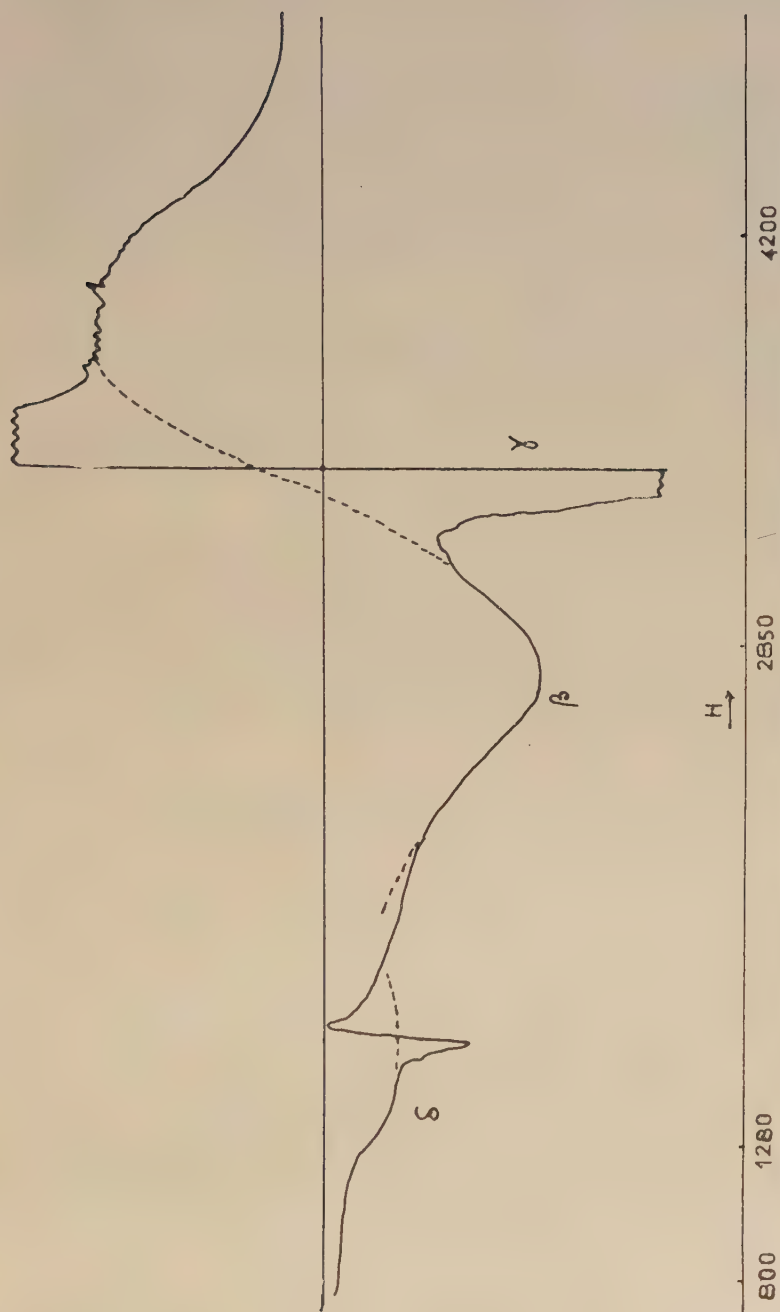


Figure 3. — Signal R.P.E. généralement obtenu avec un catalyseur silice-alumine-oxyde de chrome.

construction. Ils se sont poursuivis chez M. le Professeur DOUZOU, avec l'assistance de M. PTACK, au Museum d'Histoire Naturelle.

Les échantillons sont prélevés, après activation du catalyseur, de la même façon que ceux destinés aux dosages ou aux études cinétiques. Il suffit de remplacer sur le porte-échantillon, associé à la cellule d'activation, l'ampoule réceptrice habituelle par un tube de quartz (4 mm de diamètre et 10 cm de hauteur). Après remplissage, le tube est scellé sous vide primaire, détaché du porte-échantillon et placé dans la cavité résonante du spectromètre.

Les mesures ont été faites à l'aide du spectromètre VARIAN 4502-02 (électroaimant de 15,4 cm, modulation 100 Kc, double cavité avec dispositif à température variable).

Les spectres sont obtenus à l'aide de la première dérivée de la courbe d'adsorption.

Le spectre de résonance obtenu généralement est celui représenté sur la figure 8. Il comporte trois signaux :

— a) Un signal large vers 1 500 gauss. C'est la phase δ de la résonance qui peut être attribuée, selon MAC IVER et O'REILLY (17-18), à des ions Cr^{+3} électroniquement découplés.

Remarque. — On observe, superposé, un deuxième signal plus étroit dû à des impuretés (certainement du fer) contenues dans le support.

— b) Un signal vers 3 400 gauss. Sa largeur est de 1 200 gauss environ et son facteur g est très voisin de 2. Selon MAC IVER et O'REILLY, cette phase β de la résonance est due à des ions Cr^{+3} électroniquement couplés. Pour des échantillons très peu oxydés, dont le degré d'oxydation moyen est voisin de 3, on détecte parfois la présence d'un point de CURIE. En effet, vers 25° C, l'intensité de ce signal large augmente considérablement. Ceci indique le passage de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme. Ce phénomène est caractéristique de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Il est assez inattendu, car la présence de Cr_2O_3 comme phase indépendante ne se manifeste pas pour de faibles teneurs en chrome. Cela est peut-être dû à une mauvaise dispersion du chrome sur le support.

— c) Un troisième signal, asymétrique, très étroit, se manifeste également. MAC IVER et O'REILLY attribuent cette phase γ à des

électrons célibataires retenus sur les ions Cr^{+6} , donnant lieu à des ions Cr^{+5} .

Les hypothèses de MAC IVER et O'REILLY ont été reprises par d'autres auteurs. COSSEE et VAN REIJEN pensent toutefois que la phase β serait due à un mélange d'ions Cr^{+3} et de Cr^{+4} disposés dans les interstices tétraédriques ou octaédriques de la surface (13).

KAZANSKY et PERCHERSKAYA (14), par l'utilisation de l'isotope ^{55}Cr , ont démontré que le pic étroit ne pouvait être dû qu'à des ions Cr^{+5} . Cette dernière hypothèse était d'ailleurs mise en doute par MIESSEROV (32) qui pensait que le pic étroit pouvait être expliqué exclusivement par la formation de combinaisons chimiques superficielles (chromates d'aluminium ou chromates de chrome). KAZANSKY et PERCHERSKAYA (15) ont également montré que les produits de décomposition du CrO_3 massique n'étaient formés que par des combinaisons du Cr^{+3} et du Cr^{+5} . Les spectres R.P.E. ne fournissent pas d'autre signal que ceux imputables à ces degrés d'oxydation.

CHAPITRE II

LA RÉACTION DE POLYMÉRISATION LOIS GÉNÉRALES DE LA CINÉTIQUE

A. — TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les matières premières

Le monomère est un propène commercial de la Compagnie Française de Raffinage, stocké en bouteille métallique. Sa composition varie un peu avec le temps, la concentration des produits légers étant plus importante lorsque la bouteille est pleine que lorsqu'elle est presque vide. Lors de sa livraison, la charge du container de propène avait la composition suivante :

— Propène	92,7 %
— Propane	6,2 %
— Ethane	1,1 %

Pour des raisons liées à notre méthode d'étude cinétique, exposée plus loin, nous avons été amenés à utiliser un gaz diluant constitué par du propane. La composition de ce propane commercial (ANTAR) varie également en fonction de la charge restant dans la bouteille. Elle est de l'ordre de 80 % de propane, 15 % de propène et 5 % d'éthane.

Dans tous les cas, avant de mettre en route une réaction de polymérisation, il est prélevé un échantillon du mélange gazeux destiné à entrer en réaction et une analyse chromatographique permet d'en connaître la composition exacte.

Les impuretés

Outre les constituants déjà cités, les réactifs contiennent d'autres produits à l'état de trace. Une partie de ces produits agit comme poison du catalyseur et peut inhiber la polymérisation du propène. Ces poisons sont éliminés en faisant circuler les gaz au travers d'une colonne remplie de tamis moléculaires (Union Carbide-5 Å) qui les adsorbe sélectivement.

Les analyses chromatographiques que nous avons pratiquées ne permettent pas de déceler ces impuretés ; il faut faire appel à des techniques d'analyse beaucoup plus fines. Ainsi, une étude au spectographe de masse a fait apparaître pour le propane des pics d'impuretés correspondant aux masses de 55, 56, 57, 58. Ces pics peuvent être attribués à un mélange d'alcool allylique, d'aldéhyde propionique, de butène et, peut-être, d'acroléine. La concentration de ces impuretés serait de l'ordre de 0,5 ‰. Pour le propène, les mêmes pics apparaissent mais sont moins prononcés (teneur de 0,1 ‰).

Nous avons vérifié que la présence d'aldéhyde propionique ou d'alcool allylique dans le réacteur inhibait totalement la réaction de polymérisation du propène.

Méthode d'étude cinétique

Selon un principe que nous avons déjà publié (33-34), la méthode cinétique repose sur l'analyse par chromatographie gazeuse de prélèvements effectués, à intervalles de temps convenables, dans la phase gazeuse surmontant le milieu réactionnel.

L'autoclave reçoit, outre sa charge normale, un diluant inerte vis-à-vis de la réaction et dont la tension de vapeur est voisine de celle du monomère. Pour cette raison, nous avons choisi le propane. Le prélèvement contient surtout propane et propène et le chromatogramme enregistré présente deux pics essentiels. La composition du prélèvement est donnée par le rapport des surfaces sous les pics, ou, en première approximation, par le rapport de leur hauteur. Au cours d'une polymérisation, la proportion pondérale du composé inerte (le propane) par rapport à la charge totale reste constante, alors que la proportion de monomère varie. Si l'on appelle R_0 et R_t les rapports des hauteurs des pics (propène/propane) à l'instant initial et à l'instant t , le taux de conversion à l'instant t est donné par la relation :

$$\rho \% = 100 (1 - R_t/R_0) (1)$$

Cette relation suppose simplement que la teneur de la phase vapeur prélevée est, à chaque instant, proportionnelle à la teneur globale du milieu réactionnel.

Essais préliminaires

Dans une série d'essais, nous avons étudié la composition de la phase gazeuse prélevée dans un autoclave, en fonction de la charge de cet autoclave et de la température. Les résultats sont illustrés par les figures 9 et 10.

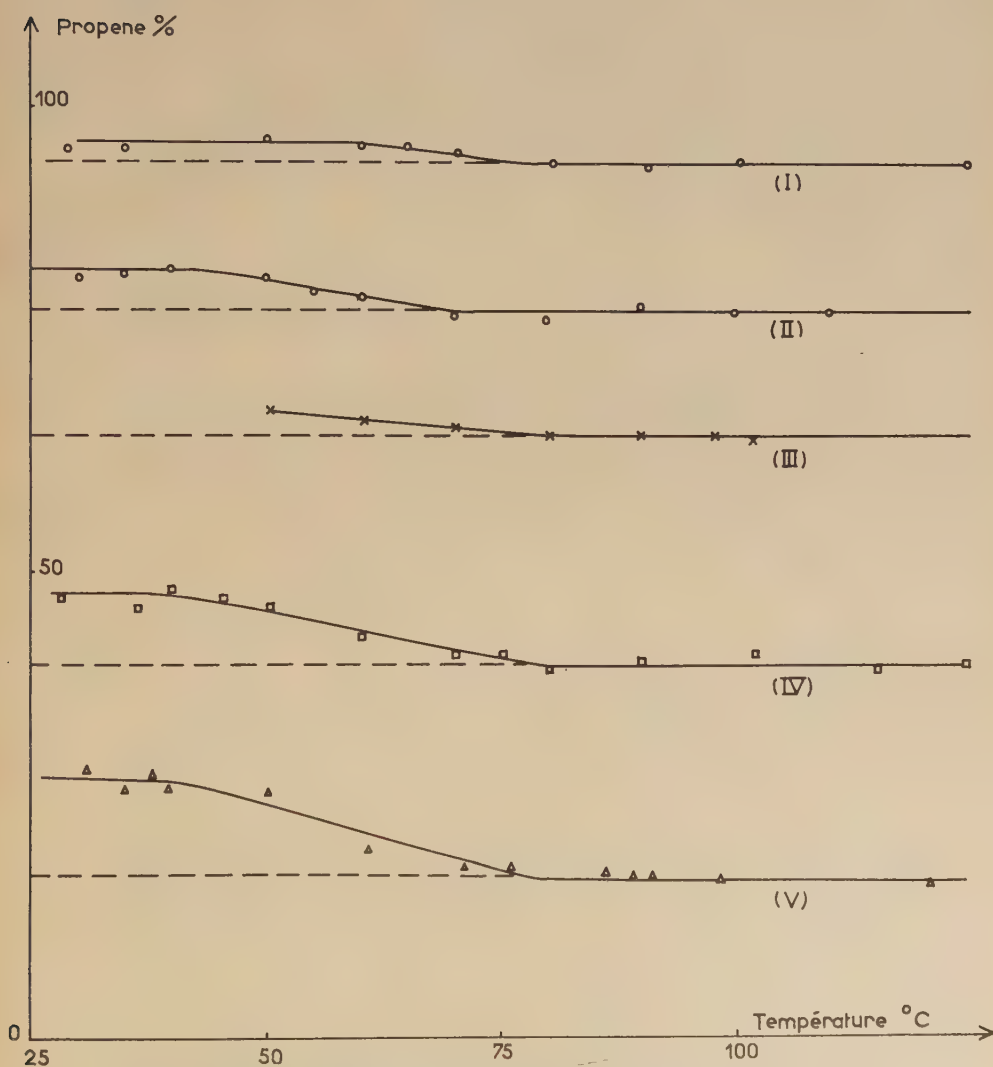


Figure 9. — Teneur en propène de la phase gazeuse en fonction de la température pour diverses compositions de la charge (tableau 3).

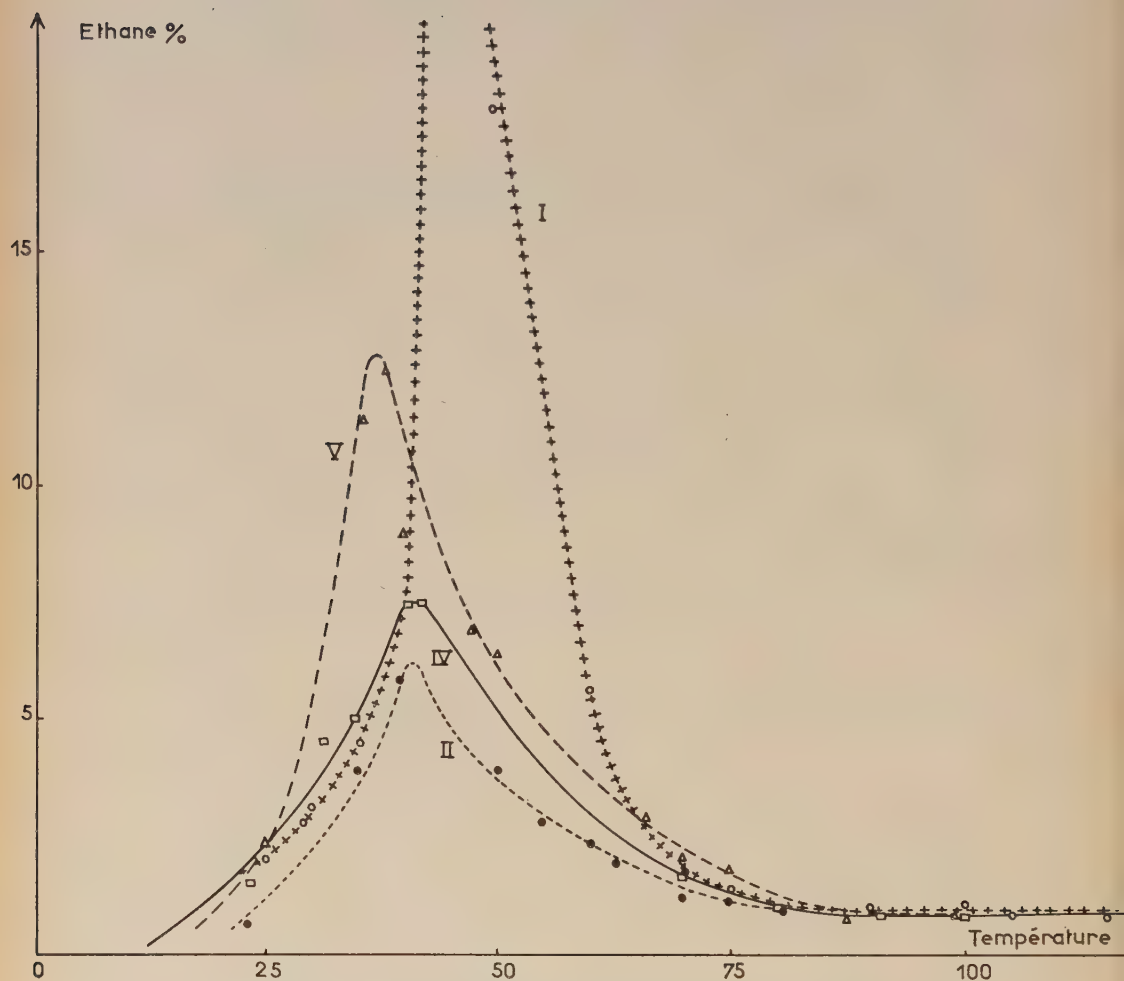


Figure 10. — Teneur en éthane de la phase gazeuse en fonction de la température pour diverses compositions de la charge (tableau 3).

Sur la figure 9 on a tracé en traits pleins les courbes donnant la proportion de propène présent dans la phase gazeuse ; les proportions de propène introduit dans l'autoclave sont données par les courbes en traits discontinus. Les charges de l'autoclave, dans les cinq séries effectuées, sont reportées dans le tableau 3.

Dans un très grand intervalle de composition de la charge, on peut constater, au-dessus de 80° C, l'identité de ces deux proportions. En

fait, les chromatogrammes comportent un troisième pic correspondant à la faible quantité d'éthane présente dans les produits.

Dans la figure 10, la teneur en éthane des prélèvements gazeux est aussi étudiée en fonction de la température et de la charge. Les courbes obtenues présentent un maximum situé entre 25 et 50° C et se rejoignent au-dessus de 80° C à une ordonnée correspondant à la proportion réelle de l'éthane introduit. Ceci confirme les résultats explicités par la figure 9.

Les températures critiques du propène et du propane sont respectivement 92,3° C et 95,6° C, tandis que celle de l'éthane est de 32,1° C. Il semble que la présence d'une proportion d'éthane de l'ordre de 1 % abaisse la température critique d'un mélange propane-propène aux environs de 80° C. Au-dessus de cette température, on prélève effectivement une partie du mélange fluide réactionnel et la composition déterminée par chromatographie est celle du fluide environnant le catalyseur solide.

L'intervalle de température où la relation (1) est directement applicable pourrait être étendu en introduisant une proportion plus importante d'éthane.

TABLEAU 3

*Composition de la charge de l'autoclave
dans les essais préliminaires de chromatographie*

Numéro de l'essai	Ethane %	Propane %	Propène %
I	1	6,5	92,5
II	0,8	22	77
III	0,8	36	63
IV	0,8	61,5	37,8
V	0,9	83	16

Appareillage de polymérisation

L'application de la relation (1) suppose la détermination du rapport R_0 de composition initiale, à la température de l'expérience ; ceci implique que le catalyseur et le mélange fluide ne doivent entrer en

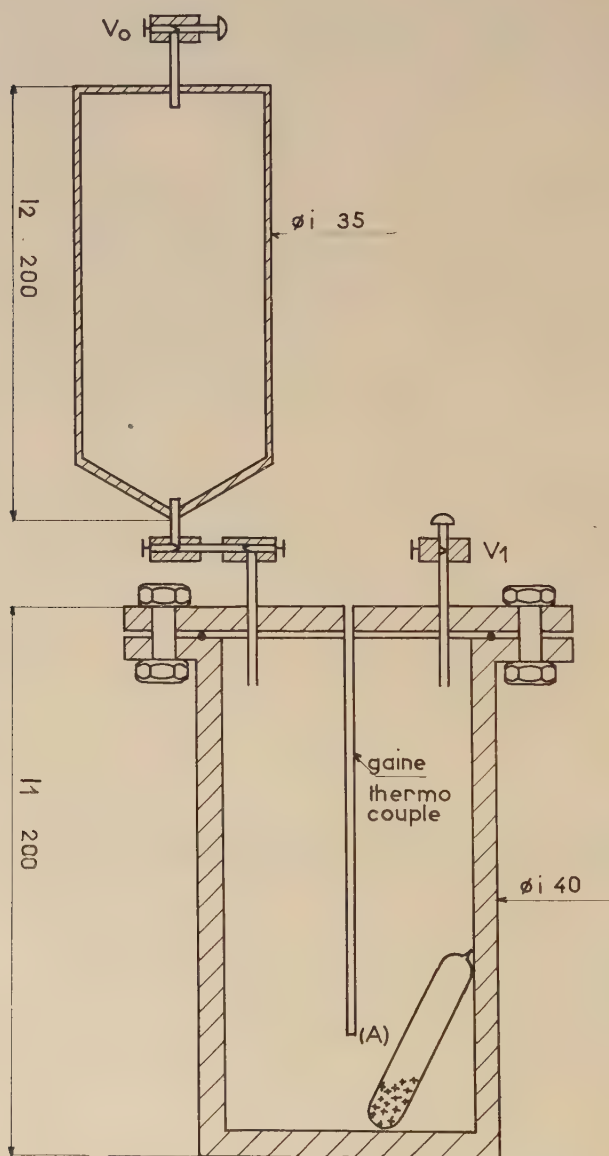


Figure 11. — Autoclave de polymérisation.

contact que lorsque la température de l'expérience est effectivement établie ; cette dernière condition est d'ailleurs nécessaire pour pouvoir mener à bien une étude cinétique. Ce sont ces considérations qui nous ont amenés à élaborer l'appareillage de polymérisation.

L'opération est conduite dans un autoclave à brides, en acier inoxydable, de 250 cm³ environ, représenté sur la figure 11. Il est équipé d'une gaine thermométrique et de deux vannes. L'une d'elles permet la communication avec un récipient de capacité équivalente, lui-même équipé de deux vannes.

Le remplissage du récipient est effectué en premier lieu : le propène est introduit par piégeage à froid et pesé. Un volume connu de propane liquide est ensuite introduit, sous pression, à l'aide d'une burette en verre épais. Une nouvelle pesée permet de contrôler la composition du mélange. Le récipient est alors adapté à l'autoclave dans lequel a été placée l'ampoule de verre mince contenant le catalyseur ; on purge à l'aide de la seconde vanne par l'application successive du vide et de l'azote purifié (teneur en eau et en oxygène inférieure à 10 p.p.m.). Puis, sur les vannes V_0 et V_1 sont adaptés des raccords métalliques munis de rodages sphériques qui permettront les prélèvements. L'ensemble de ces appareillages est alors monté sur le plateau mobile d'une étuve à secousses, thermostatisée à $\pm 1^\circ \text{C}$, jusqu'à ce que la température désirée règne à l'intérieur de l'autoclave.

Les vannes reliant autoclave et récipient sont alors ouvertes et refermées au bout de quelques instants, dès que les pressions sont équilibrées. La brusque augmentation de pression écrase l'ampoule de catalyseur. Le verre mince est pulvérisé et la réaction commence. L'agitation de l'autoclave est mise en route, au moyen du plateau mobile.

Les prélèvements sont effectués d'une part par V_0 sur le récipient pour déterminer R_0 , d'autre part par V_1 sur l'autoclave pour déterminer les diverses valeurs de R_t . On utilise des cellules en verre (35) dont la capacité utile est de l'ordre de 0,5 cm³. Elles comportent deux raccords à rodage sphérique femelle dont l'un est adaptable à celui des vannes V_1 ou V_0 , tandis que l'autre permet la relation avec un compte-bulle, pour limiter le volume prélevé au minimum indispensable.

Ces cellules sont ensuite placées dans le circuit d'un chromatographe (36), illustré schématiquement par la figure 12. Ce dernier comporte une cellule détectrice à thermistances et une colonne de 4 mm de diamètre et de 30 cm de longueur, remplie de gel de silice (CECAGEL).

Le débit de gaz vecteur (hydrogène) est de 2 litres/heure. Ainsi le chromatogramme est obtenu en 10 mn environ.

La polymérisation peut être arrêtée à volonté par évacuation des produits volatils. Il est possible de contrôler le rendement final par pesée : le récipient est démonté et pesé séparément, ce qui permet de

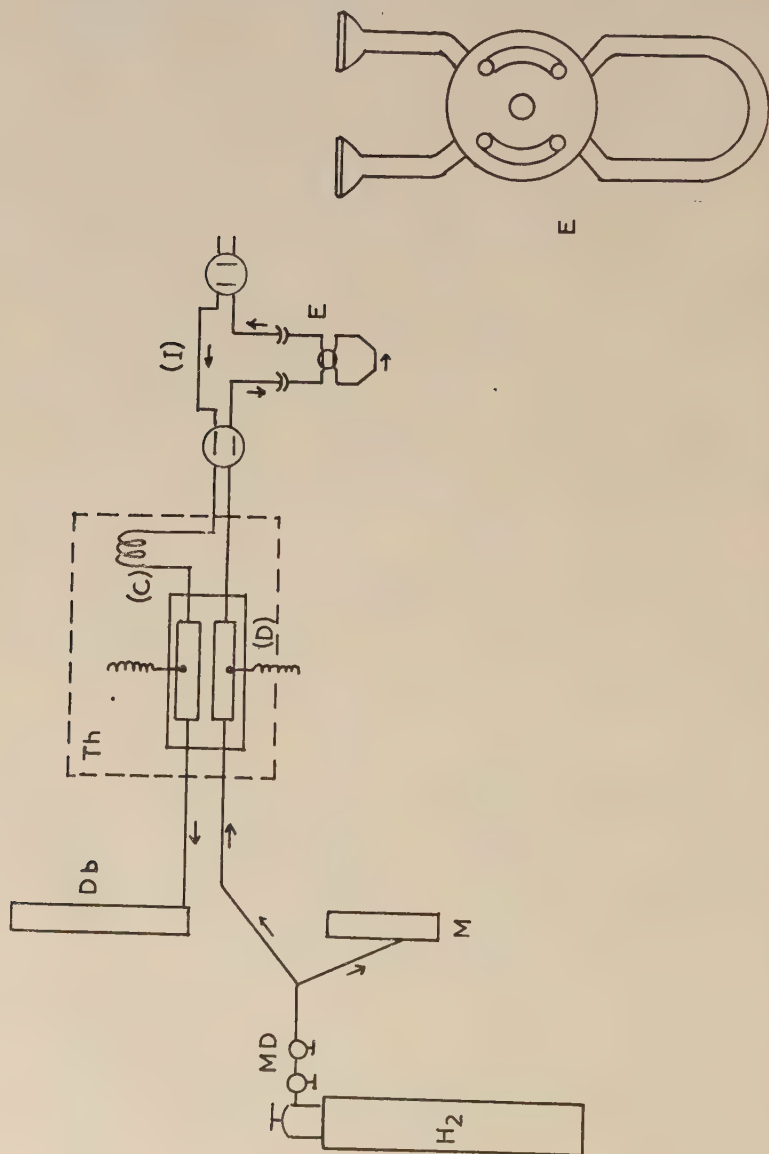


Figure 12. — Appareillage de chromatographie : (MD) manomètre à double détente ; (M) manomètre à mercure ; (C) colonne de séparation ; (D) détecteur à thermistances ; (Db) débitmètre ; (Th) thermostat à air ; (I) circuit d'injection ; (E) cellule de prélèvement.

connaître la quantité de fluide mis en réaction dans l'autoclave ; ce dernier, après évacuation des gaz, est lui-même pesé.

B. — RESULTATS GENERAUX

Au cours d'une première série d'études, nous nous sommes efforcés de mesurer la vitesse de polymérisation du propène sur un catalyseur connu et nous avons cherché les relations liant cette vitesse aux facteurs expérimentaux : concentrations en réactifs, charge initiale. Tous ces essais ont été faits à la température constante de 94° C. Ce n'est que plus tard que sera étudié le facteur température, donnant accès à l'énergie d'activation de la réaction.

Représentation des résultats d'une cinétique de polymérisation

— La réaction est effectuée sur un catalyseur contenant 2,19 % de chrome ; 50,2 % de ce chrome est soluble dans l'eau. Le degré d'oxydation moyen du chrome est donc de 4,50.

Dans l'autoclave est disposée une ampoule contenant 1,833 g de ce catalyseur.

— La charge du récipient en réactif gazeux est de 40,9 g. L'analyse chromatographique fournit :

3,26 % d'éthane, 49,3 % de propane et 47,4 % de propène.

La pesée de ce récipient après réaction a montré que 19,0 g de ce mélange ont été effectivement introduits dans l'autoclave.

La charge entrant en réaction au contact du catalyseur comprend donc :

- 0,62 g d'éthane
- 9,37 g de propane
- 9,00 g de propène

C'est là la charge de l'autoclave à l'instant initial ; la pression correspondante est d'environ 40 kg/cm².

Tous ces réactifs ont été introduits dans le récipient par piégeage après passage sur des colonnes remplies de tamis moléculaire.

Lorsque la température est établie dans l'autoclave, on fait démarrer la réaction. L'analyse des divers prélèvements gazeux effectués sur l'autoclave en des temps déterminés fournit une série de chromatogrammes. Quatre d'entre eux sont représentés sur la figure 13.

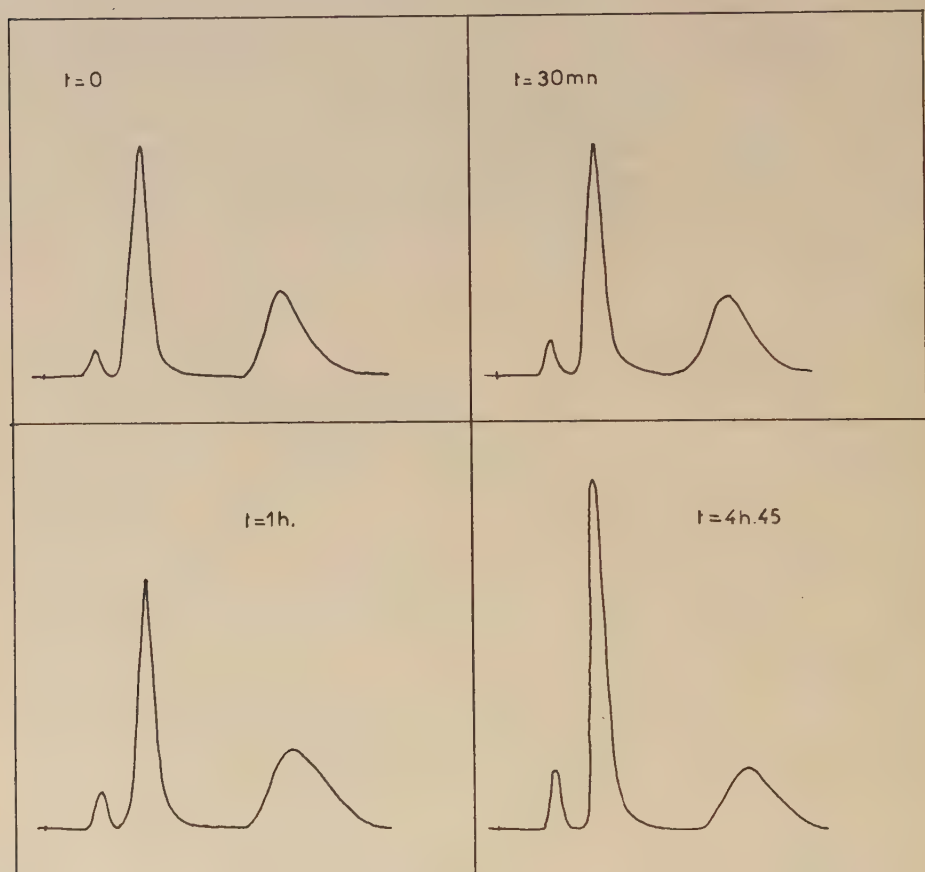


Figure 13. — Chromatogramme. Evolution des pics d'éthane, propane et propène en fonction du temps.

Ces chromatogrammes permettent de calculer les valeurs des rapports R_o et R_t . On peut alors établir le tableau de mesure 4. La courbe cinétique (figure 14 a) est obtenue en portant le taux de conversion ρ en fonction du temps. Il apparaît qu'il n'existe pas de période d'induction et que la réaction se poursuit régulièrement jusqu'à conversion totale du monomère.

TABLEAU 4

t	R_t	R_t/R_o	$1 - R_t/R_o$	$\rho \%$	R_o/R_t	$\log R_o/R_t$
0	0,375 (R_o)					
5	0,368	0,981	0,019	1,9	1,02	0,0085
10	0,364	0,970	0,030	3,0	1,031	0,0123
15	0,352	0,940	0,060	6,0	1,064	0,027
30	0,348	0,930	0,070	7,0	1,076	0,032
40	0,331	0,883	0,117	11,7	1,132	0,054
60	0,318	0,848	0,152	15,2	1,178	0,071
80	0,298	0,797	0,203	20,3	1,255	0,099
160	0,237	0,634	0,366	36,6	1,578	0,200
255	0,170	0,454	0,546	54,6	2,200	0,342

Ordre de la réaction par rapport au monomère

Pour déterminer l'ordre de la réaction par rapport au monomère, l'on porte le logarithme de la vitesse instantanée de polymérisation en fonction du logarithme de la concentration en monomère. La vitesse instantanée $-d[M]/dt$ est liée au taux de conversion par la relation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = [M_o/100] \, d\rho/dt$$

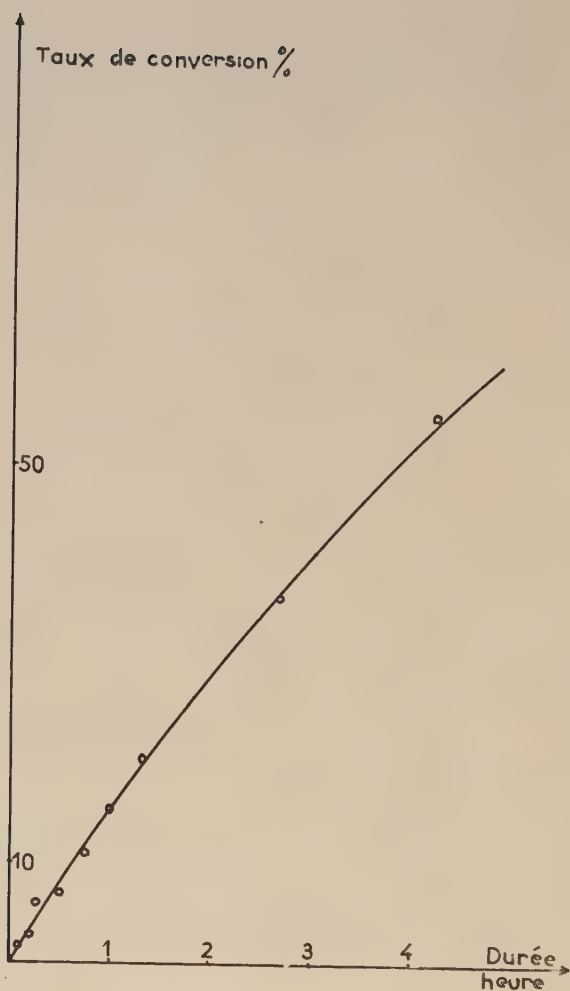


Figure 14. — a) Courbe cinétique obtenue à 84° C sur un catalyseur contenant 2,19 % de chrome de degré moyen d'oxydation 4,50 ;

En coordonnées logarithmiques, nous avons trouvé une relation linéaire dont la pente est très voisine de l'unité. En portant $\log [M_0]/[M]$ ou $\log (R_0/R_t)$ en fonction du temps, on obtient, comme le montre

la figure 14 b), une droite passant par l'origine, ce qui établit que la réaction admet l'ordre 1 par rapport au monomère.

On a donc : $-d[M]/dt = k_1 [M]$ (2)

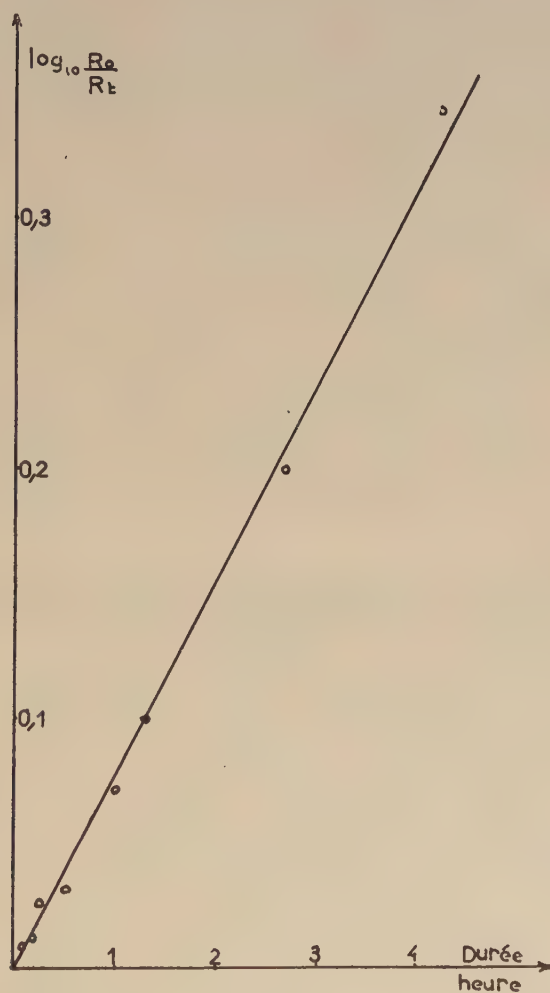


Figure 14. — b) Transformée linéaire, suivant la loi du premier ordre, correspondant à cette courbe cinétique.

Ainsi, chaque expérience peut être caractérisée par la pente k_1 de la droite $\log [M_0]/[M] = f(t)$, pente dont la valeur a la signification d'une constante de vitesse.

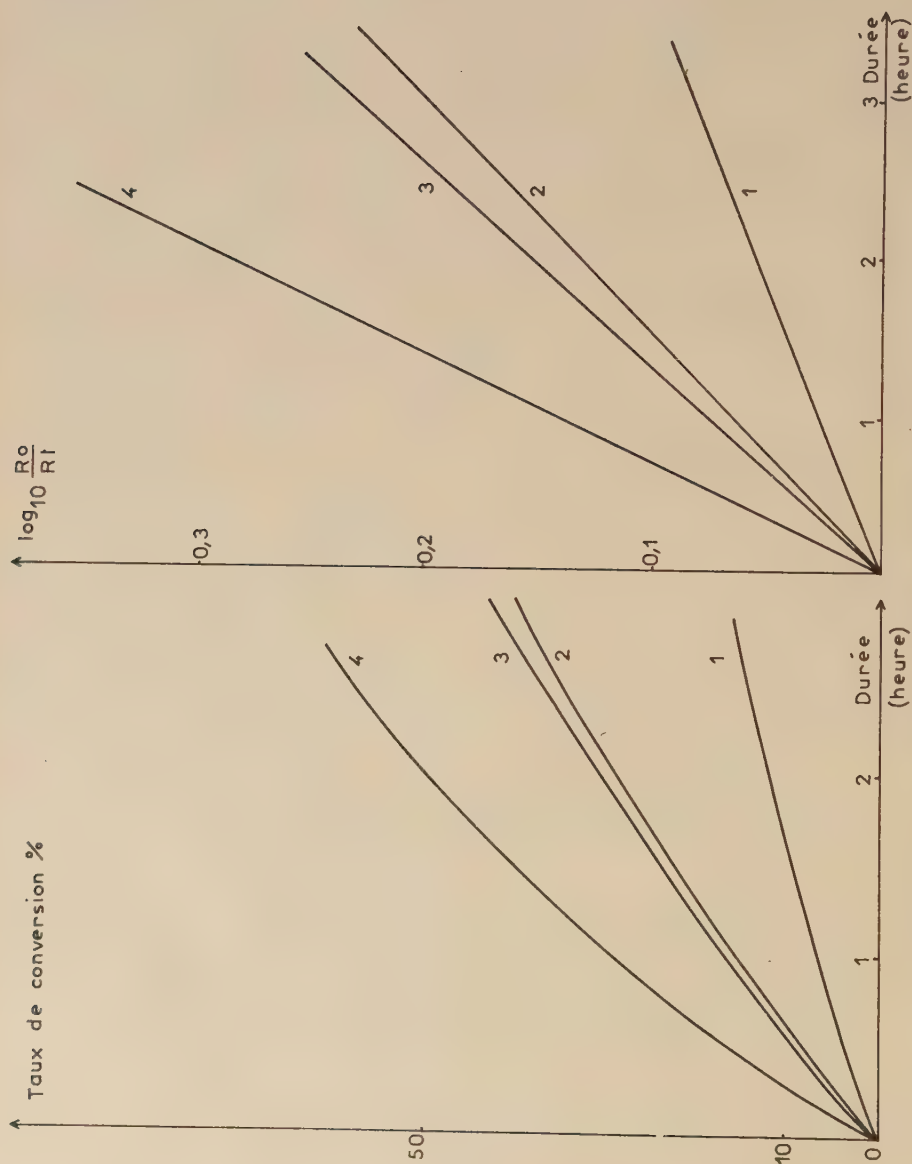


Figure 15. — a) Courbes cinétiques obtenues à 84° C avec différents poids d'un même catalyseur ; b) Transformées linéaires, suivant la loi du premier ordre, correspondant à ces courbes cinétiques.

Ordre de réaction par rapport au catalyseur

On a cherché à déterminer la relation entre k_1 et la concentration en catalyseur. Dans une série d'expériences, nous avons fait varier la quantité de catalyseur, tout en maintenant fixes la température (84° C) et la charge en réactif gazeux. Le catalyseur utilisé est le même que dans l'expérience précédente. Les réactifs sont utilisés après passage sur tamis moléculaire. La figure 15 a) donne le réseau des courbes cinétiques obtenues et la figure 15 b) celui de leurs transformées linéaires, selon la loi de l'ordre 1.

TABLEAU 5

*Variations de la constante k_1
en fonction de la quantité de catalyseur utilisée*

Echantillon de catalyseur	Quantité de catalyseur en gramme	Constante $k_1 \times 10^5$ en sec^{-1}
1	0,666	1,79
2	1,495	4,47
3	1,833	5,12
4	3,291	9,60

Les pentes de ces transformées linéaires fournissent chacune une valeur différente de la constante k_1 . Ces valeurs sont exprimées dans le tableau 5 et reportées, en fonction du poids de catalyseur utilisé, dans le diagramme de la figure 16. Sur cette figure, les points expérimentaux se placent sur une droite passant par l'origine des coordonnées.

Ainsi, à température et à pression initiale constantes, la cinétique de la réaction peut être représentée par :

$$- \frac{d[M]}{dt} = k_2 [C] [M]$$

[C] étant la concentration en catalyseur, k_2 sera « l'activité spécifique » du catalyseur considéré.

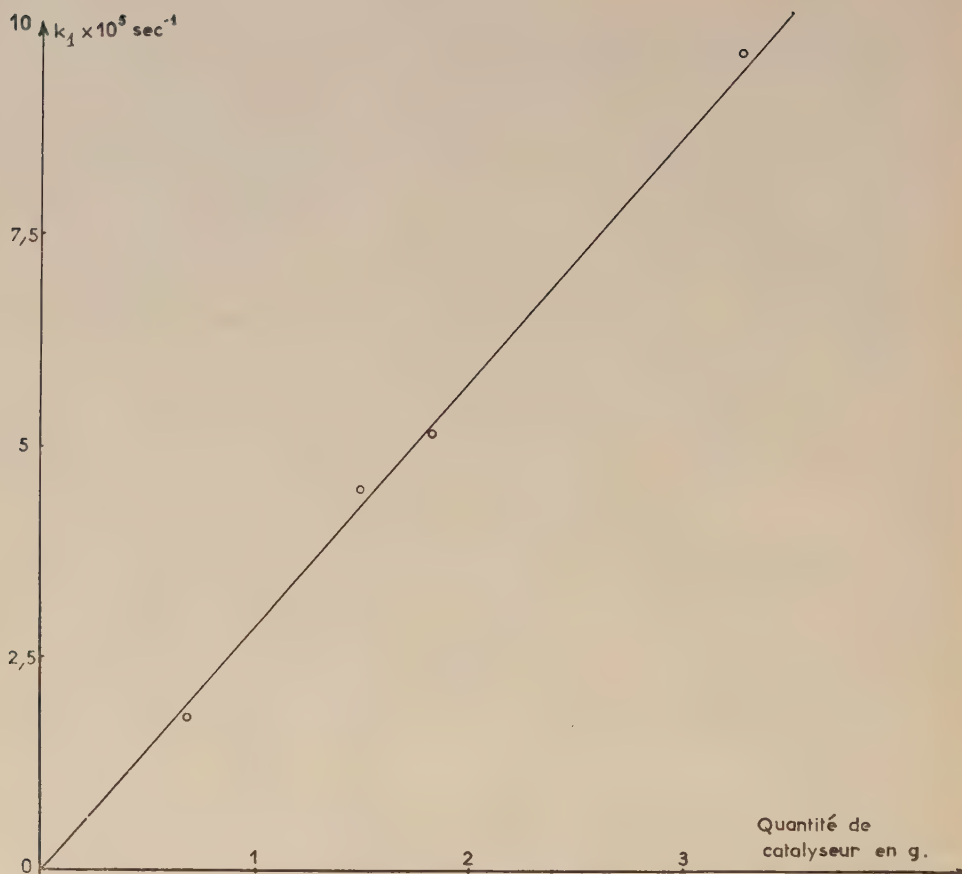


Figure 16. — Constante de vitesse k_1 en fonction du poids de catalyseur (catalyseur contenant 2,19 % de chrome de degré moyen d'oxydation 4,50 ; température de polymérisation 84° C).

Influence de la pression initiale

Cette étude a été faite sur un catalyseur dont la teneur en chrome total était de 2,52 % ; le degré moyen d'oxydation du chrome étant de 4,2.

On a tout d'abord étudié la loi de variation de la constante k_1 en fonction de la quantité de catalyseur utilisée. Les expériences de polymérisation ont été faites à 100° C. Elles sont conduites de la même façon que celle décrite ci-dessus. La courbe correspondant à cette étude est tracée sur la figure 17. On constate que cette courbe ne présente une partie linéaire que pour des quantités de catalyseur assez importantes. Ceci est dû au fait que les gaz réactifs n'ont pas été soumis au passage à travers des colonnes de tamis moléculaire. Il en résulte qu'une certaine quantité d'impuretés subsiste en présence du cataly-

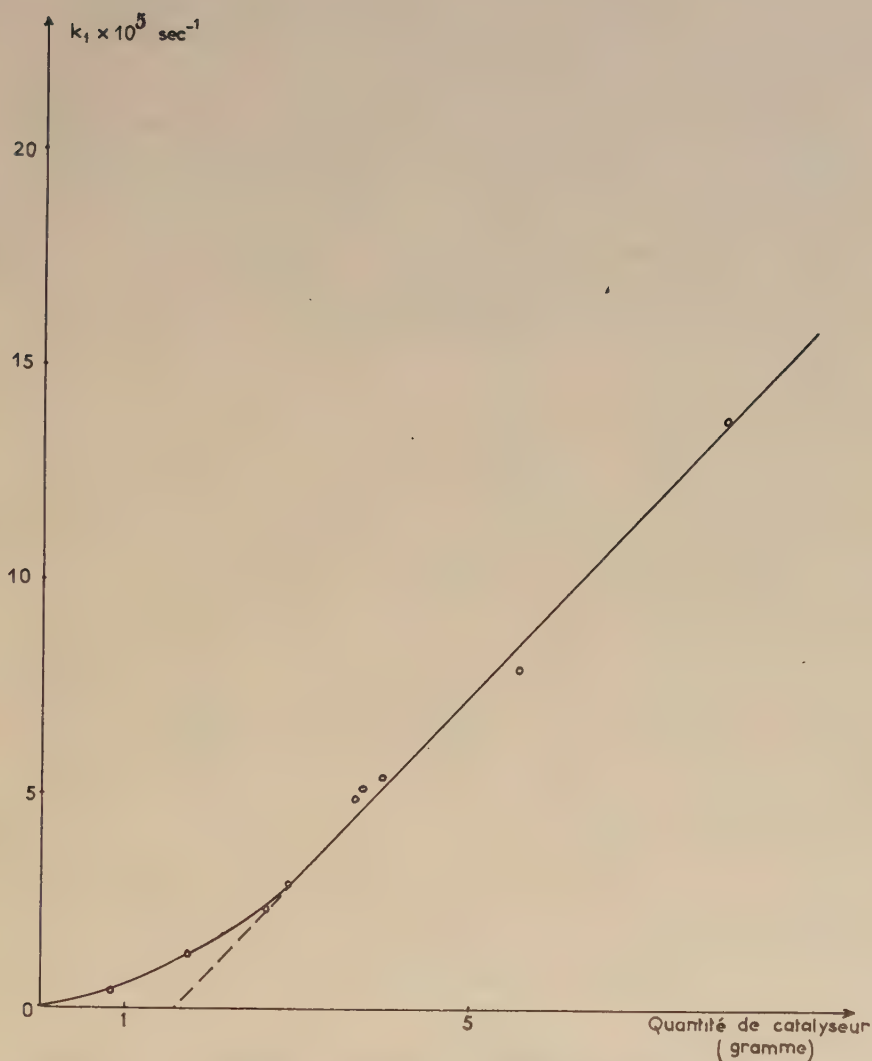


Figure 17. — Constante de vitesse k_1 en fonction du poids de catalyseur (Catalyseur contenant 2,52 % de chrome de degré moyen d'oxydation 4,2. Température de polymérisation 100° C. Réactifs non purifiés).

seur ; ces impuretés sont responsables de l'allure de la courbe. Nous étudierons plus loin ce phénomène.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons fait varier la pression initiale en modifiant la charge totale de l'autoclave, sans changer la composition de cette charge. La température a été maintenue fixe à 100° C ainsi que la quantité de catalyseur à $2,7 \pm 0,2$ g.

Les résultats sont illustrés par les courbes cinétiques de la figure 18 ou consignés dans le tableau 6.

Les valeurs de la constante k_1 obtenues en utilisant les transformées linéaires des courbes de la figure 18 sont indépendantes de la pression initiale ; la vitesse de polymérisation ne dépend de la pression que par l'intermédiaire de la concentration en monomère. Les écarts entre les valeurs figurant dans la dernière colonne du tableau 6 sont dus en fait aux différences entre les quantités de catalyseur utilisées, et les points expérimentaux correspondant à ces expériences se placent normalement sur la courbe 17 donnant k_1 en fonction de la quantité de catalyseur.

TABLEAU 6

Influence de la pression initiale sur la constante de vitesse (Ordre 1)

Charge totale, g	Catalyseur, g	$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$
11,6	2,83	2,84
19,9	2,93	2,64
21,6	2,61	2,10

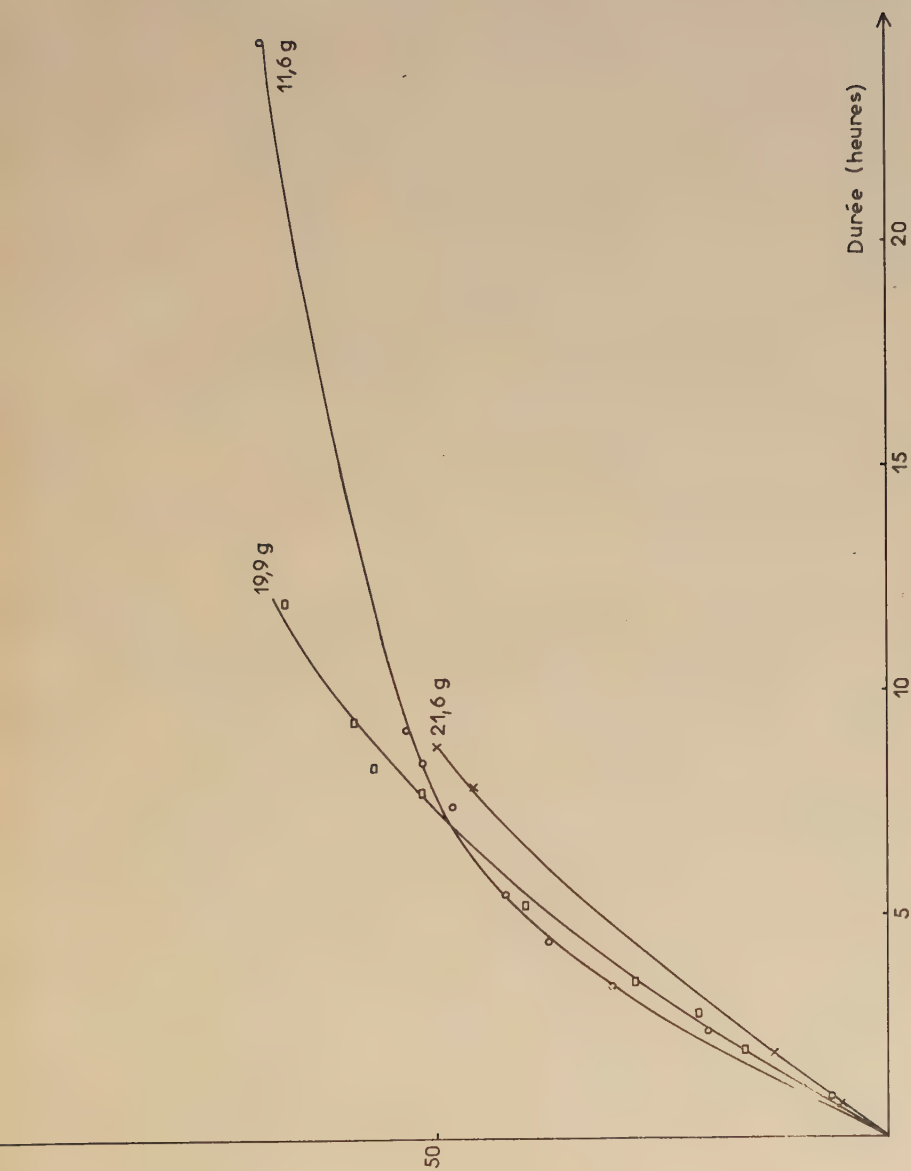


Figure 18. — Courbes cinétiques obtenues pour diverses valeurs de la charge fluide totale de l'autoclave (Catalyseur à 2,52 % de Cr de degré moyen d'oxydation 4,2. Température de polymérisation 100° C. Réactifs non purifiés).

CHAPITRE III

DEGRÉ D'OXYDATION DU CHROME ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE

A. — INFLUENCE DU DEGRÉ MOYEN D'OXYDATION DU CHROME SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE

De nombreux auteurs ont signalé qu'il existait une relation étroite entre l'activité catalytique d'un gel et la valence du chrome qu'il contient. Entre autres, TOPCHIEV, KRENTZEL et PERELMAN (37) ont montré l'influence de la température et de la vitesse d'introduction de l'air dans le réacteur, durant l'activation, sur le degré d'oxydation du chrome dans le gel final. Ces auteurs ont ensuite déterminé l'activité catalytique d'échantillons de teneurs variables en Cr^{+6} .

Le test d'activité consistait à polymériser de l'éthylène. La réaction était arrêtée au bout de 4 heures. Après ouverture de l'autoclave, le polymère était séparé du catalyseur par extraction, précipité et pesé.

Un tel test ne permet pas de suivre la réaction de façon continue. D'autre part, les opérations d'extraction, précipitation et séchage sont sources d'erreur.

Des résultats plus précis seront certainement obtenus par l'utilisation de la méthode cinétique chromatographique. Nous avons donc repris cette étude.

Deux séries de catalyseur ont été préparées. Elles diffèrent par leur teneur en chrome total. Les échantillons (A à G) de la première série contiennent 2,19 % de chrome et ceux (H à K) de la deuxième série 3,05 %. Tous ces échantillons diffèrent entre eux par le degré moyen d'oxydation du chrome. Le tableau 7 donne les résultats de dosage concernant chacun de ces gels.

Chaque catalyseur est réparti en plusieurs ampoules de contenance différente, de façon à calculer, selon la méthode déjà décrite, l'« Activité Catalytique Spécifique » de ces échantillons.

Tous les essais de polymérisation sont effectués à la température constante de 84° C. Les réactifs gazeux sont introduits dans l'autoclave après passage sur colonnes remplies de tamis moléculaire. La charge gazeuse entrant en réaction est de 20 ± 2 g ; elle contient 50 % de propène environ.

Les valeurs des constantes k_1 obtenues par les pentes des transformées linéaires des courbes cinétiques sont rassemblées dans les tableaux 8 a) et 8 b). Ces valeurs de k_1 sont portées en fonction des quantités respectives de catalyseur de chaque type dans les droites des figures 19 a) et 19 b). On obtient ainsi un réseau de droites dont les pentes k_2 sont les « Activités Catalytiques Spécifiques » recherchées.

Ces valeurs de k_2 sont également rapportées dans les tableaux 8 a) et 8 b).

TABLEAU 7

Catalyseur	Cr % total	Cr % soluble	Degré moyen d'oxydation du chrome
A	2,19	29,6	3,95
B	2,19	42,3	4,27
C	2,19	50,2	4,50
D	2,19	71,1	5,14
E	2,19	82,1	5,46
F	2,19	84,1	5,52
G	2,19	87,5	5,62
H	3,05	26,2	3,79
I	3,05	55,2	4,66
J	3,05	79,8	5,39
K	3,05	84,3	5,53

Remarque. — Le chrome soluble est ici exprimé par la fraction du chrome total que l'on peut extraire à l'eau bouillante.

TABLEAU 8 a)

Catalyseur	A	A	A	A
Quantités utilisées en g	0,852	0,991	1,272	
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	1,28	1,98	2,37	
$k_2(A) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	1,85			
Catalyseur	B	B	B	B
Quantités utilisées en g	1,309			
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	3,2			
$k_2(B) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	2,5			
Catalyseur	C	C	C	C
Quantités utilisées en g	0,666	1,495	1,833	3,291
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	1,8	4,47	5,12	9,6
$k_2(C) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	2,9			
Catalyseur	D	D	D	D
Quantités utilisées en g	1,091	1,887	2,378	
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	3,96	9,36	10,6	
$k_2(D) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	4,4			
Catalyseur	E	E	E	E
Quantités utilisées en g	0,943			
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	5,69			
$k_2(E) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	6,1			
Catalyseur	F	F	F	F
Quantités utilisées en g	1,300			
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	9,6			
$k_2(F) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	7,5			
Catalyseur	G	G	G	G
Quantités utilisées en g	0,875			
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	7,17			
$k_2(G) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	8,3			

TABLEAU 8 b)

Catalyseur	H	H	H	H
Quantités utilisées en g	1,236	2,403	3,228	
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	1,97	3,42	3,84	
$k_2(\text{H}) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	1,4			
Catalyseur	I	I	I	I
Quantités utilisées en g	1,274	5,055	5,211	
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	3,2	16	17	
$k_2(\text{I}) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	3,2			
Catalyseur	J	J	J	J
Quantités utilisées en g	0,687	1,019	1,062	2,116
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	3,07	5,9	5,4	11,95
$k_2(\text{J}) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	5,6			
Catalyseur	K	K	K	K
Quantités utilisées en g	2,294			
$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$	20,4			
$k_2(\text{K}) \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	8,8			

Enfin, dans la courbe de la figure 20, on a porté les valeurs de la constante k_2 en fonction du degré moyen d'oxydation du chrome.

Cette courbe montre tout d'abord qu'il n'existe pas de différence notable entre les échantillons de chacune des deux séries. En effet, tous les points expérimentaux se placent sur une même courbe. Les

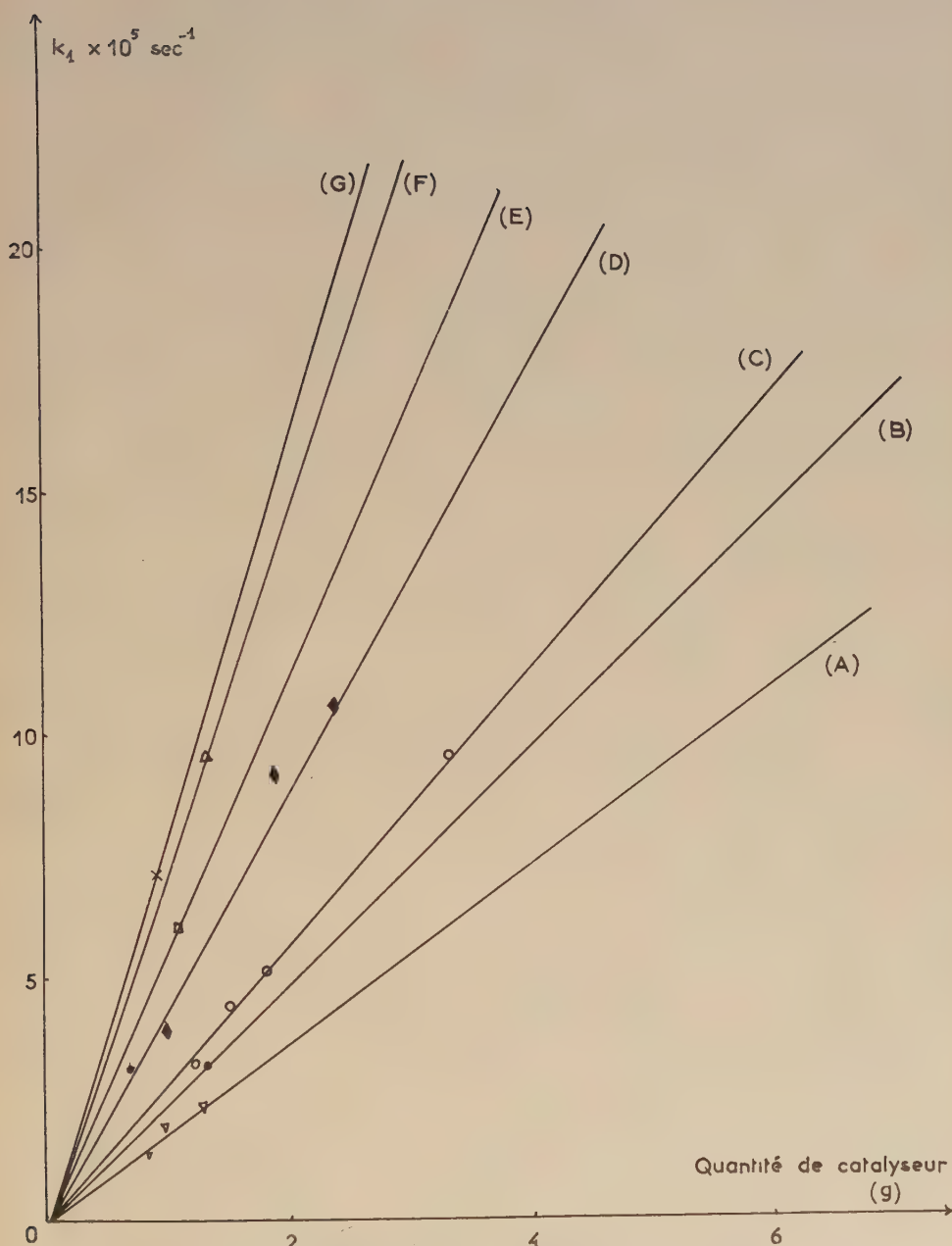
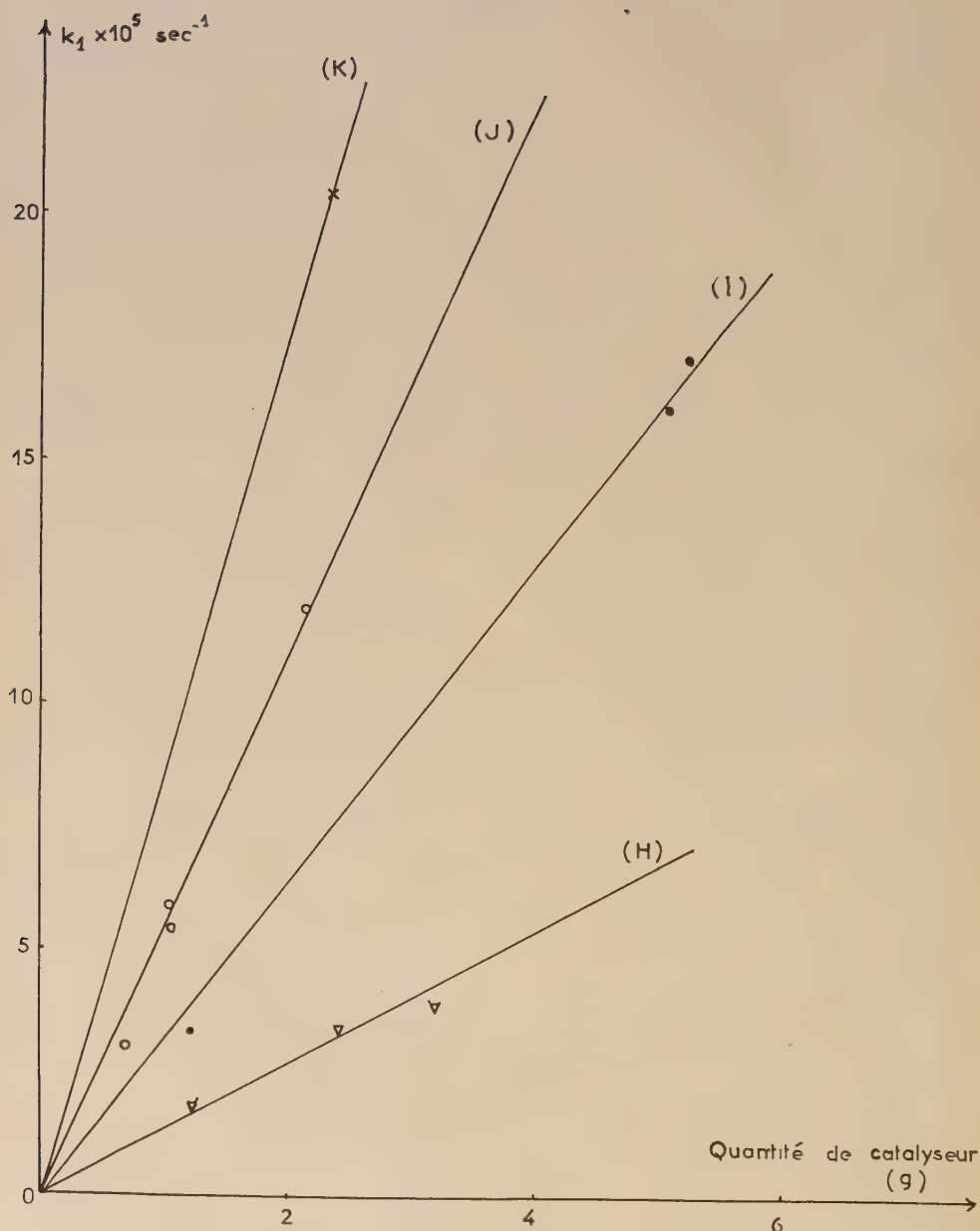


Figure 19. — a) Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse spécifique de la polymérisation pour des catalyseurs ayant même teneur en chrome total (2,19 %) et divers degrés moyens d'oxydation du chrome (tableau 8 a). Température 84° C.



b) Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse spécifique de la polymérisation pour des catalyseurs ayant même teneur en chrome total (3,05 %) et divers degrés moyens d'oxydation du chrome (tableau 8 b). Température 84° C.

écarts dus aux variations de la teneur en chrome total sont donc négligeables dans ce domaine.

Il est en outre intéressant de noter l'allure de la courbe. Cette courbe est sensiblement linéaire jusqu'à un degré d'oxydation voisin de 5. Elle croît ensuite plus rapidement. En supposant que les sites actifs dans la polymérisation sont constitués par des atomes de chrome dispersés sur le support, trois hypothèses peuvent permettre d'expliquer l'allure de la courbe :

— *Une seule valence du chrome est active.* Cette valence est alors certainement élevée ; les sites actifs sont Cr^{+5} ou Cr^{+6} , le Cr^{+5} pouvant d'ailleurs se former par réduction de Cr^{+6} en présence du monomère.

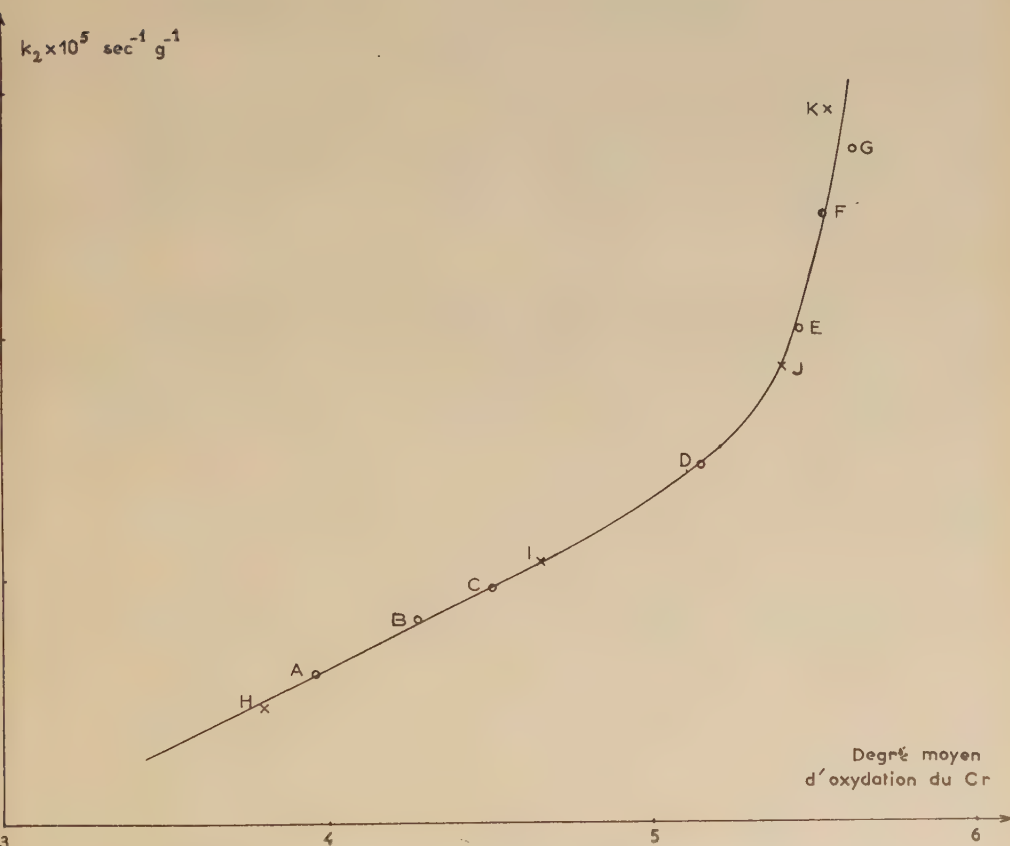


Figure 20. — Influence du degré moyen d'oxydation du chrome, dans le catalyseur, sur son activité spécifique, à 84° C.

— *Hétérogénéité des sites actifs.* L'activité catalytique serait alors due à des sites d'énergie différente constitués par les divers degrés d'oxydation du chrome ; les plus actifs étant les plus élevés.

— *Destruction de certains sites par le monomère.* L'action réductrice du monomère peut s'exercer sur certains degrés d'oxydation du chrome, sensibles à la réduction.

Il faut noter que ces trois hypothèses ne s'excluent pas mutuellement, mais qu'il peut fort bien y avoir contribution de ces trois phénomènes.

B. — ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION INFLUENCE DU DEGRE D'OXYDATION

L'hypothèse de l'hétérogénéité des sites actifs dans la polymérisation, émise pour interpréter l'allure de la courbe de la figure 20, permet de supposer que si cette hétérogénéité est liée aux diverses valences du chrome présentes dans l'échantillon de catalyseur, l'énergie d'activation de la réaction doit dépendre du degré d'oxydation moyen du chrome.

Une nouvelle série d'expériences a donc été effectuée en vue d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de polymérisation. Pour un catalyseur de degré d'oxydation déterminé (C), on a tracé sur la figure 21 les courbes $k_1 = f$ (quantité de catalyseur) pour di-

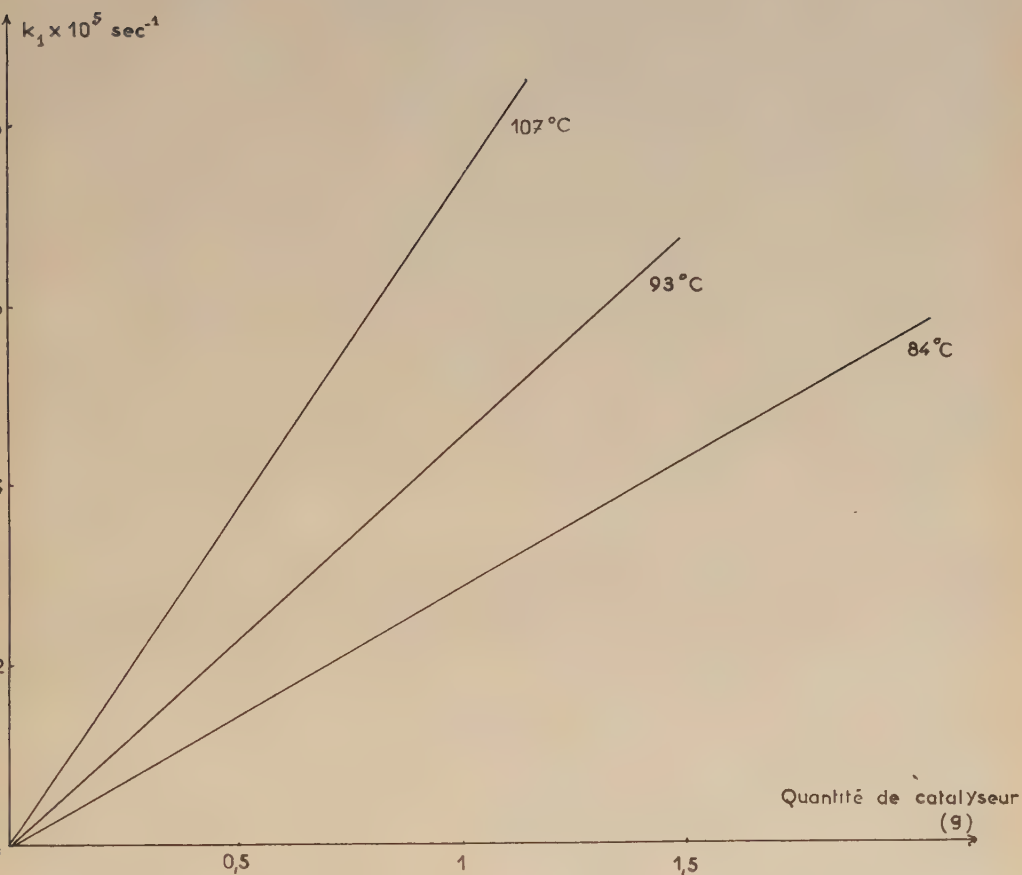


Figure 21. — Variations de la vitesse spécifique de polymérisation en fonction de la quantité de catalyseur, à différentes températures (catalyseur : C).

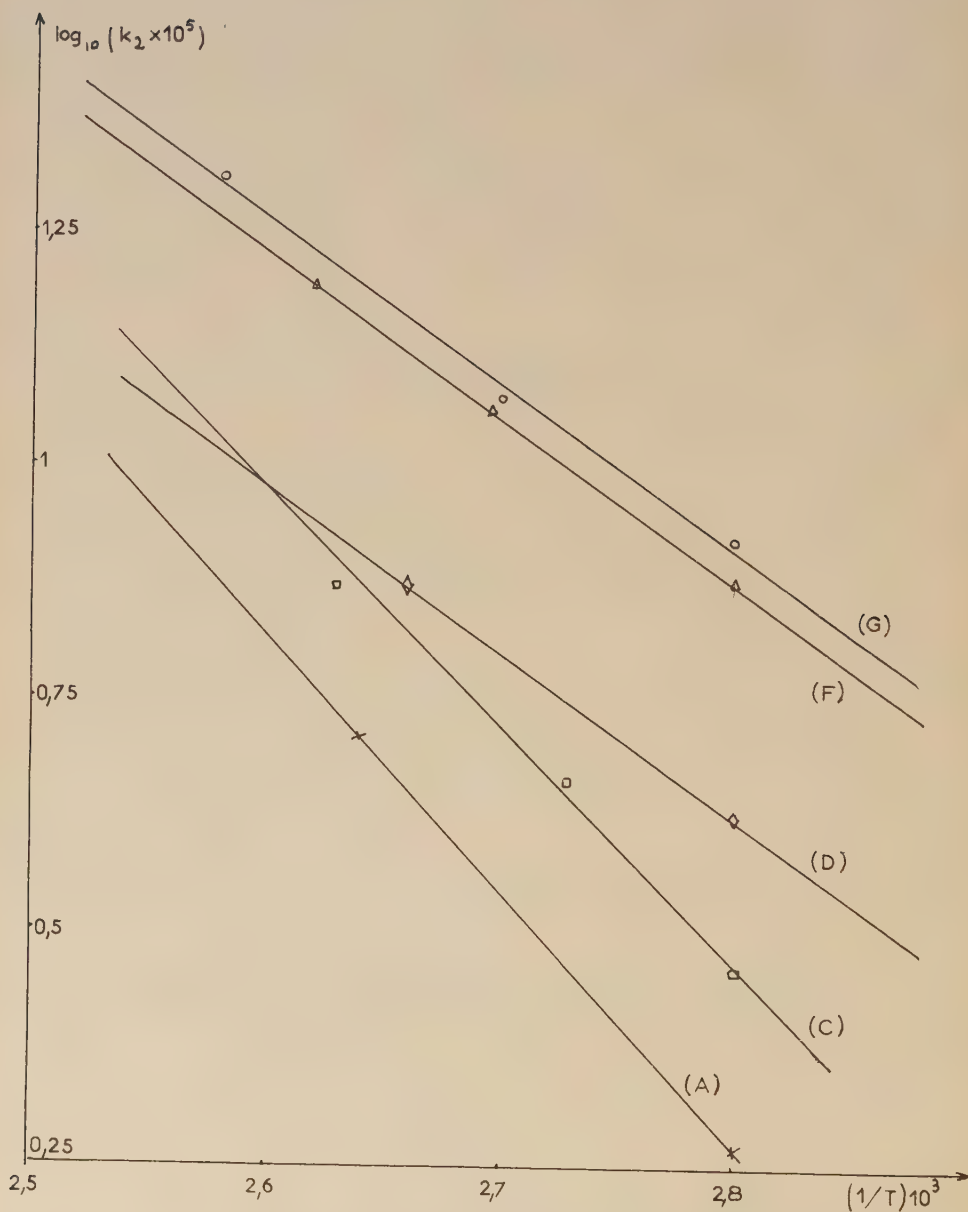


Figure 22. — Diagramme d'Arrhénius ($\log. k_2$ en fonction de $1/T^\circ K$) pour différents catalyseurs.

verses températures. Ces courbes fournissent la valeur de l'activité catalytique spécifique k_2 pour chacune de ces températures. La loi d'Arrhénius $k_2 = (k_2)_0 \exp (-E/RT)$ permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation $E(c)$ relative au catalyseur considéré.

Les expériences précédentes, renouvelées pour les catalyseur D, F et G qui possèdent des degrés moyens d'oxydation du chrome variables, ont conduit aux résultats consignés dans le tableau 9. Les valeurs des énergies d'activation rapportées dans ce tableau ont été calculées à partir des transformées linéaires de la loi d'Arrhénius représentées sur la figure 22.

La figure 23 représente la variation de l'énergie d'activation avec le degré moyen d'oxydation du chrome. Cette énergie, de 13,5 Kcal pour un degré d'oxydation moyen voisin de 4, diminue assez rapidement pour se stabiliser vers 8,5 Kcal à partir du degré 5,2.

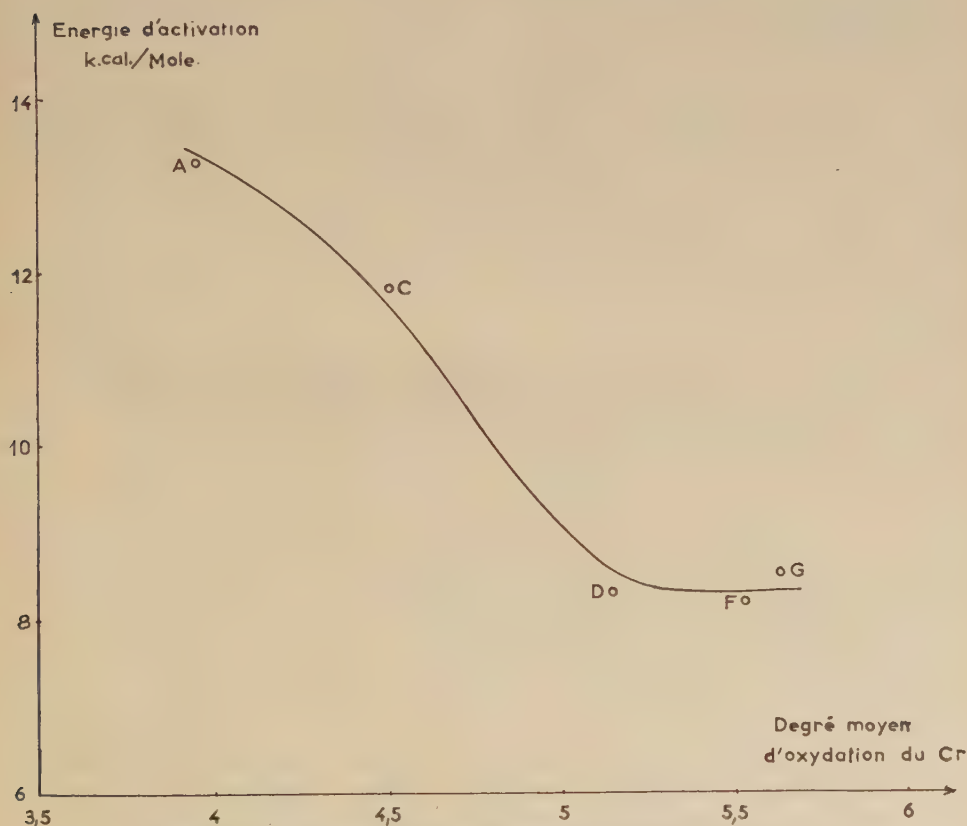


Figure 23. — Influence du degré moyen d'oxydation du chrome, dans le catalyseur, sur l'énergie d'activation de la réaction.

Il est intéressant de noter l'allure de cette courbe. En effet, la décroissance observée dans le domaine des faibles degrés d'oxydation signifie que, dans ce domaine, la cinétique de polymérisation est un phénomène complexe. Plusieurs mécanismes sont en concurrence. Ceci est en accord avec l'hypothèse de l'hétérogénéité des sites actifs, formulée plus haut ; chacun de ces sites conduisant à une certaine énergie d'activation. Par contre, vers les forts degrés d'oxydation, un seul mécanisme domine. Un type particulier de site est suffisamment actif pour éliminer l'action des sites d'activité plus faible. C'est ce qui explique le palier observé sur la courbe.

D'autre part, cette courbe permet d'affirmer que les sites les plus actifs dans la réaction sont constitués par du chrome de valence élevée, mais on ne peut distinguer entre les valences 5 et 6.

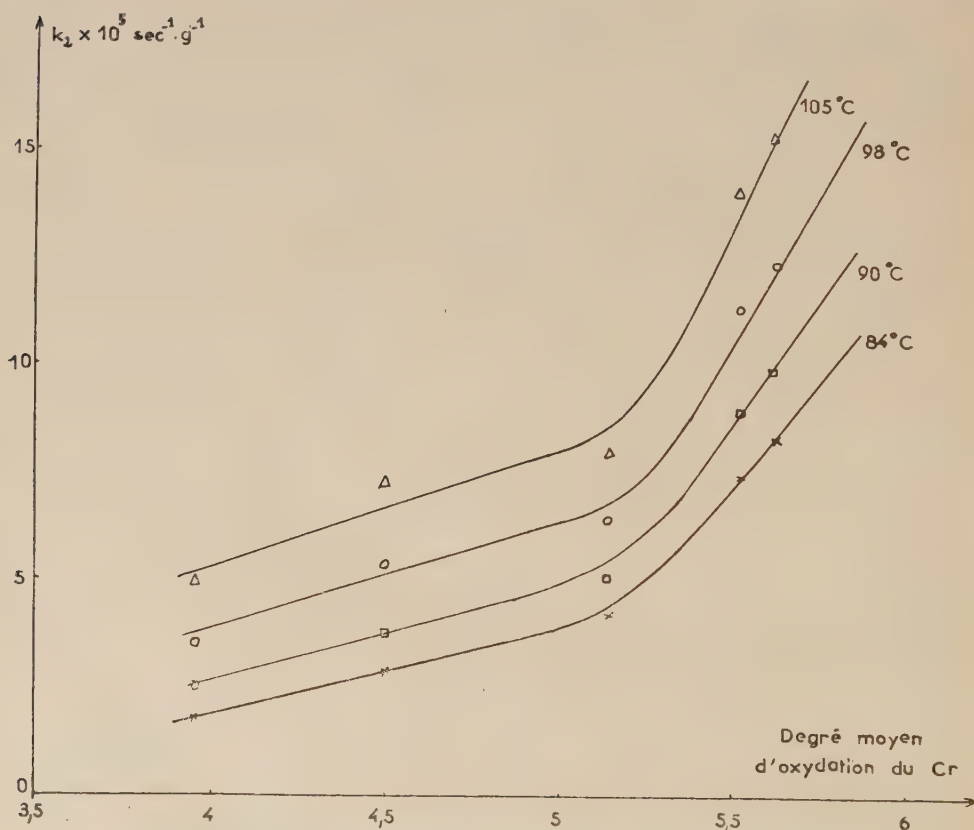


Figure 24. — Activité spécifique du catalyseur en fonction du degré d'oxydation du chrome, pour différentes températures.

TABLEAU 9

Catalyseur	Cr % total	D° moyen d'oxydation du chrome	Tempé- rature D° C	$k_2 \text{ sec}^{-1} \times \text{g}^{-1}$	Energie d'activation Kcal $\times \text{mole}^{-1}$
A	2,19	3,95	84	1,85	E(A) = 13,3
A	—	—	106	5,1	
C	2,19	4,50	84	2,85	E(c) = 11,8
C	—	—	93	4,55	
C	—	—	107	7,4	
D	2,19	5,14	84	4,3	E(D) = 8,3
D	—	—	103	7,4	
F	2,19	5,52	84	7,4	E(F) = 8,2
F	—	—	98	11,4	
F	—	—	108	15,4	
G	2,19	5,62	84	8,2	E(G) = 8,5
G	—	—	98	11,7	
G	—	—	115	20,5	

A l'aide des valeurs des énergies d'activation ainsi trouvées, nous avons pu construire les courbes :

(activité catalytique spécifique) = f (d° d'oxydation moyen du chrome) pour différentes températures : 84°, 90°, 98° et 105° C. On a obtenu le réseau de courbes présenté dans la figure 24.

C. — ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE PAR LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Etude bibliographique des possibilités offertes par l'emploi des techniques de R.P.E. sur les catalyseurs oxyde de chrome - silice - alumine

Nous avons déjà signalé dans le premier chapitre que le spectre R.P.E. d'un catalyseur, type Phillips, actif, présente trois bandes d'absorption : deux larges, imputables aux ions Cr^{+3} , et une plus étroite et asymétrique (anisotropie du facteur g).

Deux faits expérimentaux, mis en évidence par KAZANSKI et PETCHERSKAYA (38) (14), ont démontré que ce dernier signal ne pouvait être dû qu'à la présence d'ions Cr^{+5} . Ce sont :

1. — L'absence de modification de la valeur apparente du facteur g de la bande étroite en passant aux évaluations en plus grandes longueurs d'onde.

2. — L'apparition d'une structure hyperfine (dédoubllement de la bande) dans le signal étroit du spectre d'un catalyseur enrichi en isotope ^{53}Cr .

La bande étroite d'absorption n'ayant jamais pu être mise en évidence dans la décomposition thermique du CrO_3 (15), il faut supposer que le support joue un rôle stabilisant vis-à-vis de cet ion Cr^{+5} .

KAZANSKI et PETCHERSKAIA admettent alors qu'il y a remplacement d'une partie des ions Si^{+4} par des ions Cr^{+5} dans les tétraèdres de la couche superficielle du support au cours de l'activation (figure 25). Cette hypothèse est rendue vraisemblable par le fait que ces deux ions ont des rayons voisins, (0,39 Å pour Si^{+4} et 0,35 pour Cr^{+5}). L'élection non apparié qui donne lieu au signal R.P.E. se trouve alors dans un champ de symétrie trigonale car le tétraèdre est faussé par la présence de la liaison $\text{Cr}^{+5} = \text{O}$. Cela explique pourquoi on observe

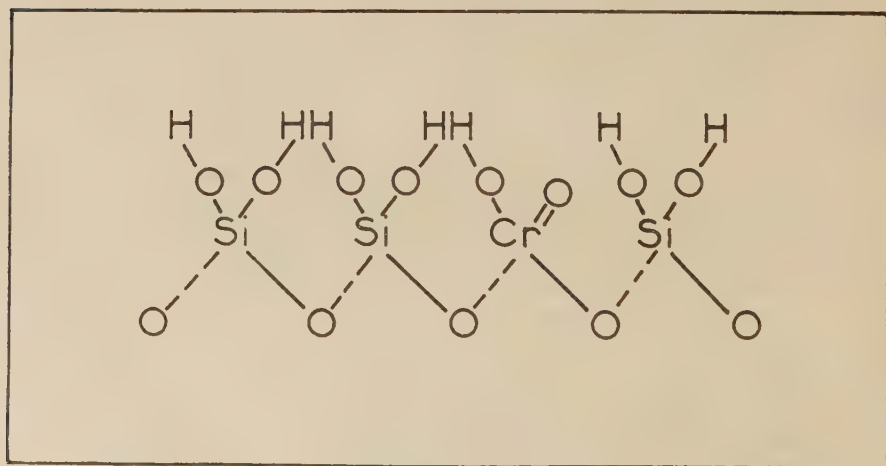


Figure 25.

dans le spectre R.P.E., une anisotropie du facteur g et un signal asymétrique, ce que l'on n'obtient pas avec un support d'alumine γ (17-18).

Influence du chrome pentavalent sur l'activité catalytique

TOPCHIEVA et ses collaborateurs (39-40) ont polymérisé de l'éthylène sous la pression atmosphérique et sans solvant en utilisant un catalyseur, type Phillips. Ces auteurs remarquèrent que si le catalyseur est activé dans le vide à 350° C, la polymérisation présente une période d'induction de l'ordre de vingt minutes. Cette période d'induction n'est pas observée si l'on utilise un catalyseur activé normalement dans un courant d'air sec à 500° C. Il est également montré que la période d'induction disparaît si le catalyseur est traité préalablement par de l'éthylène ou des vapeurs d'hydrocarbure (isooctane à 120° C).

Ces faits expérimentaux laissent supposer que, pour que le catalyseur soit actif, il faut un certain temps de contact catalyseur-hydrocarbure qui a pour effet de créer les centres actifs dans la polymérisation. TOPCHIEVA émet alors l'hypothèse qu'au contact des hydrocarbures, le chrome hexavalent du catalyseur est réduit à un état de valence convenable qui pourrait être le degré d'oxydation +5. Ce degré +5 existerait déjà dans le catalyseur traité à 500° C sous courant d'air sec, ce qui explique l'absence de période d'induction dans ce cas.

Cette hypothèse a été confirmée par les travaux de SERGUEIEV et CHARAIEV (41) qui reprirent ceux de TOPCHIEVA en introduisant les techniques de la résonance paramagnétique électronique. Ils observèrent que, tandis que le catalyseur activé sous vide ne présente pas de signal R.P.E., un prélèvement de ce même catalyseur, effectué au bout d'un certain temps, égal à celui de la période d'induction, donne lieu à un spectre avec un net signal du Cr^{+5} .

La présence de ce signal du chrome pentavalent fut également constatée sur le catalyseur traité sous courant d'air sec et ne donnant pas de période d'induction.

BUKANAIEVA et PETCHERSKAYA (42) effectuèrent des mesures quantitatives de l'intensité des signaux R.P.E. émis par les ions Cr^{+5} en comparant ce signal à celui observé avec un monocristal de CuCl_2 ,

2 OH₂. Ils purent ainsi calculer le nombre de sites paramagnétiques participant à la résonance et trouvèrent que le nombre d'ions Cr⁺⁵ formés au cours de l'activation sous courant d'air sec était de 3 à 4 % de la quantité totale de chrome introduite dans le catalyseur.

D'autre part, ces mêmes auteurs ont traité le catalyseur activé sous air sec par du cyclohexane à 80° C. Bien que ces traitements aient provoqué une diminution notable de la concentration en chrome hexavalent du gel, l'intensité du signal étroit n'était pas modifiée, non plus d'ailleurs que l'activité catalytique du catalyseur. Ainsi, un catalyseur traité pendant 15 heures par le cyclohexane ne contient plus de Cr⁺⁶ mais possède la même intensité du signal Cr⁺⁵ et la même activité qu'au départ.

Des études en fonction de la quantité de chrome introduite dans le gel ont en outre montré que l'activité du catalyseur variait comme la concentration en sites Cr⁺⁵ et non pas comme la concentration en sites Cr⁺⁶. Cette constatation semble définitivement résoudre le problème concernant la nature des centres actifs dans la polymérisation. Il s'agirait des sites constitués par le Cr⁺⁵, lui-même formé à partir du chrome hexavalent au cours de l'activation ou en présence d'hydrocarbure.

Résultats obtenus au cours de nos études expérimentales

Lors de la préparation du catalyseur en vue d'expériences de cinétique, une certaine quantité de gel, disposée dans des tubes de quartz scellés sous vide, avait été gardée pour une étude par résonance paramagnétique électronique (cf. I^{er} chapitre). Il paraissait en effet intéressant de comparer entre elles les intensités des signaux R.P.E. relatifs aux différents catalyseurs utilisés lors de l'étude cinétique. Il serait alors possible d'essayer de relier ces intensités de signal, c'est-à-dire les teneurs en Cr⁺⁵ des échantillons, à l'activité catalytique. Toutefois, la médiocrité des résultats obtenus ne nous permettra pas de mener à bien une telle étude.

En effet, nous avons pu constater que :

1. — Pour un même catalyseur, disposé en plusieurs tubes laboratoires, l'intensité du signal étroit n'est pas proportionnelle à la masse de produit contenue dans le tube. C'est ce que montrent les résultats consignés dans le tableau 10. Ceci s'interprète par une absorption diélectrique importante.

2. — A l'intérieur d'une même série de catalyseurs, nous constatons des variations anormales de l'intensité du signal étroit, en fonction de la masse, qui rendent à nouveau toute comparaison impossible. Après de nombreuses vérifications, on peut affirmer que ces variations ne proviennent pas d'erreurs de manipulation en R.P.E. (dans la limite de quelques %). La conclusion est donc que les échantillons d'une même série sont inhomogènes. Cette inhomogénéité n'a que peu d'influence pour des échantillons de quelques grammes, comme ceux utilisés dans les expériences de cinétique. Mais, dans le cas de la R.P.E., elle rend toute mesure impossible. Elle provient très certainement du mode de préparation des échantillons, en particulier du mode d'imprégnation, qui conduit à des variations locales importantes de la teneur en chrome. La qualité du support peut également intervenir, mais de façon moins probable.

Les inhomogénéités n'entraînent pas de variation de la forme et de la position du signal étroit, ce qui est logique. Par contre, il y a des variations détectables du signal large (Cr^{+3}) en particulier en ce qui concerne la phase β , variation de la forme, de la position et de l'intensité. Malheureusement, pour les raisons déjà données, il n'est pas possible de faire une étude quantitative de ces variations (en particulier pour un signal complexe d'une telle longueur où c'est la surface qui intervient). Ceci est valable pour les degrés d'oxydation moyens élevés (échantillon J) et est montré par les courbes de la figure 26.

3. — Pour les échantillons à faible degré d'oxydation, nous retrouvons d'autre part $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ comme phase indépendante et l'existence d'un point de Curie, caractéristique du passage : antiferromagnétisme $\rightarrow$ paramagnétisme.

Ces résultats nous confirment l'existence d'inhomogénéités microscopiques dans le catalyseur dues à la méthode d'imprégnation et qui se traduisent :

1. — Par la présence de $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ comme phase indépendante pour les faibles degrés d'oxydation.

2. — Par des variations de la proportion de Cr^{+3} sous ses différentes formes, la diffusion dans le réseau jouant là un rôle essentiel.

3. — Par voie de conséquence, par des variations importantes de la teneur en Cr^{+5} .

TABLEAU 10

CATALYSEUR			SIGNAL ETROIT		SIGNAL LARGE
Catalyseur poids (mg)	Chrome total %	D° moyen d'oxydation du Cr	Intensité	Intensité masse	
Série A A ₁ : 29,9 A ₂ : 38,1	2,19	3,95	55 36	1,85 0,95	Point de Curie α — Cr ₂ O ₃
Série B B ₁ : 26,1 B ₂ : 11,4 B ₃ : 39,5	2,19	4,27	36 20,5 45	1,38 1,80 1,14	
Série C C ₁ : 26,0 C ₂ : 23,6	2,19	4,50	13 38	0,5 1,61	
Série D D ₁ : 51,3 D ₂ : 33,9	2,19	5,14	11,6 68	2,26 2	
Série E E ₁ : 51,0 E ₂ : 40,4	2,19	5,46	26 26	0,51 0,44	
Série L L ₁ : 71,7 L ₂ : 30,7	3,05	4,08	70 59	0,98 1,96	
Série J J ₁ : 30,7 J ₂ : 42,2 J ₃ : 47,7	3,05	5,39	79 75 88	2,58 1,77 1,86	Pas de point Curie net α — Cr ₂ O ₃ en très faible quantité

Ainsi, l'existence de défauts liés à la nature même du catalyseur nous a empêché d'utiliser au maximum les possibilités qui nous étaient offertes par les techniques de la résonance paramagnétique électronique en vue d'une identification des centres effectivement actifs dans la polymérisation.



Figure 26. — Variation du signal large en R.P.E. (phase β) pour différents catalyseurs de la série J :

- Catalyseur J_3 .
- - - - - Catalyseur J_2 .
- · - · - Catalyseur J_1 .

CHAPITRE IV

PHÉNOMÈNES SECONDAIRES INTERVENANT DANS LA CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

A. — INFLUENCE DES IMPURETÉS DE LA CHARGE GAZEUSE

1. — Loi cinétique dans le cas où les réactifs ne sont pas soumis à passer au travers de colonnes à tamis molé- culaire

Dans toutes les études cinétiques entreprises jusqu'ici, les gaz étaient introduits dans l'autoclave après passage sur des colonnes remplies de tamis moléculaire (cf. chapitre II). Si l'on ne prend pas cette précaution, la loi cinétique est perturbée par des phénomènes d'inhibition dus à la présence d'impuretés contenues dans la charge gazeuse et absorbées préférentiellement par le tamis moléculaire. La concentration de ces impuretés étant variable d'une bouteille de réactif à une autre, il est impossible d'obtenir des résultats reproductibles en l'absence de tamis moléculaire.

Une série d'expériences a toutefois été réalisée en utilisant toujours le même échantillon de réactif, provenant d'une même bouteille. Le

tableau 11 donne les caractéristiques des catalyseurs préparés en vue de ces travaux.

Il a tout d'abord été vérifié que la loi cinétique du premier ordre était toujours satisfaite au cours de la réaction. Nous avons ensuite étudié à 84° C pour chaque catalyseur la variation de la constante spécifique de vitesse k_1 en fonction de la masse de catalyseur utilisée. Les résultats, rassemblés dans le tableau 12 ont permis de construire le réseau des courbes de la figure 27.

Ces courbes présentent toutes une partie linéaire pour les grandes quantités de catalyseur mais se raccordent par un arc à l'origine des coordonnées. Il paraît vraisemblable d'admettre que les impuretés inhibitrices présentes dans la charge fluide entrent en compétition avec le monomère dans l'occupation des sites actifs du catalyseur. Leur concentration est fixe dans une série d'expériences et elles ne peuvent occuper qu'un nombre restreint de sites. Dès que la concentration en catalyseur est suffisante, on obtient une loi linéaire. Ainsi, dans le cas de la présence d'impuretés, la cinétique de la réaction doit être représentée par la relation :

$$-d[M]/dt = k_2 [C - C_0] [M] \quad (3)$$

dans la partie linéaire des courbes de la figure 27. C_0 est la concentration du catalyseur totalement empoisonné par les impuretés.

Les activités catalytiques spécifiques k_2 des différents catalyseurs ont été calculées sur les parties linéaires des courbes précédentes. Ces valeurs ont été portées en fonction du degré moyen d'oxydation du chrome dans les différents catalyseurs dans la figure 28. La courbe analogue, dans le cas où les réactifs sont passés sur tamis moléculaire, est tracée en pointillé. La comparaison des deux courbes permet de se rendre compte du « gain d'activité » réalisé par le catalyseur en purifiant les réactifs.

TABLEAU 11

Nom du catalyseur	Chrome total %	Chrome soluble %	Degré moyen d'oxydation du chrome
A'	2,76	62,7	4,88
B'	2,76	76,4	5,29
C'	2,76	88,5	5,66
D'	3,05	24,8	3,74
E'	3,05	52,4	4,55
F'	3,05	83,9	5,52

TABLEAU 12

Nom du catalyseur	A'	A'	A'	A'
Quantités utilisées en g	1,014	2,110	3,043	4,455
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	0,83	3,58	4,47	7, 67
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	1,95			
Nom du catalyseur	B'	B'	B'	B'
Quantités utilisées en g	1,271	2,332	4,418	5,354
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	2,56	7,04	15,70	18,80
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	4,0			
Nom du catalyseur	C'	C'	C'	C'
Quantités utilisées en g	0,807	2,950	2,987	
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	2,25	16,25	16,90	
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	6,5			
Nom du catalyseur	D'	D'	D'	D'
Quantités utilisées en g	1,939	3,575	3,583	5,967
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	0	0,68	0,65	1,12
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	0,25			
Nom du catalyseur	E'	E'	E'	E'
Quantités utilisées en g	1,288	1,181	2,976	4,278
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	0,8	2,88	3,7	5,75
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	1,6			
Nom du catalyseur	F'	F'	F'	F'
Quantités utilisées en g	1,257	2,794	4,505	5,367
$k_1 : \text{sec}^{-1} \times 10^5$	5,11	11,9	21,8	24,3
$k_2 : \text{sec}^{-1} \times \text{g}^{-1} \times 10^5$	4,9			

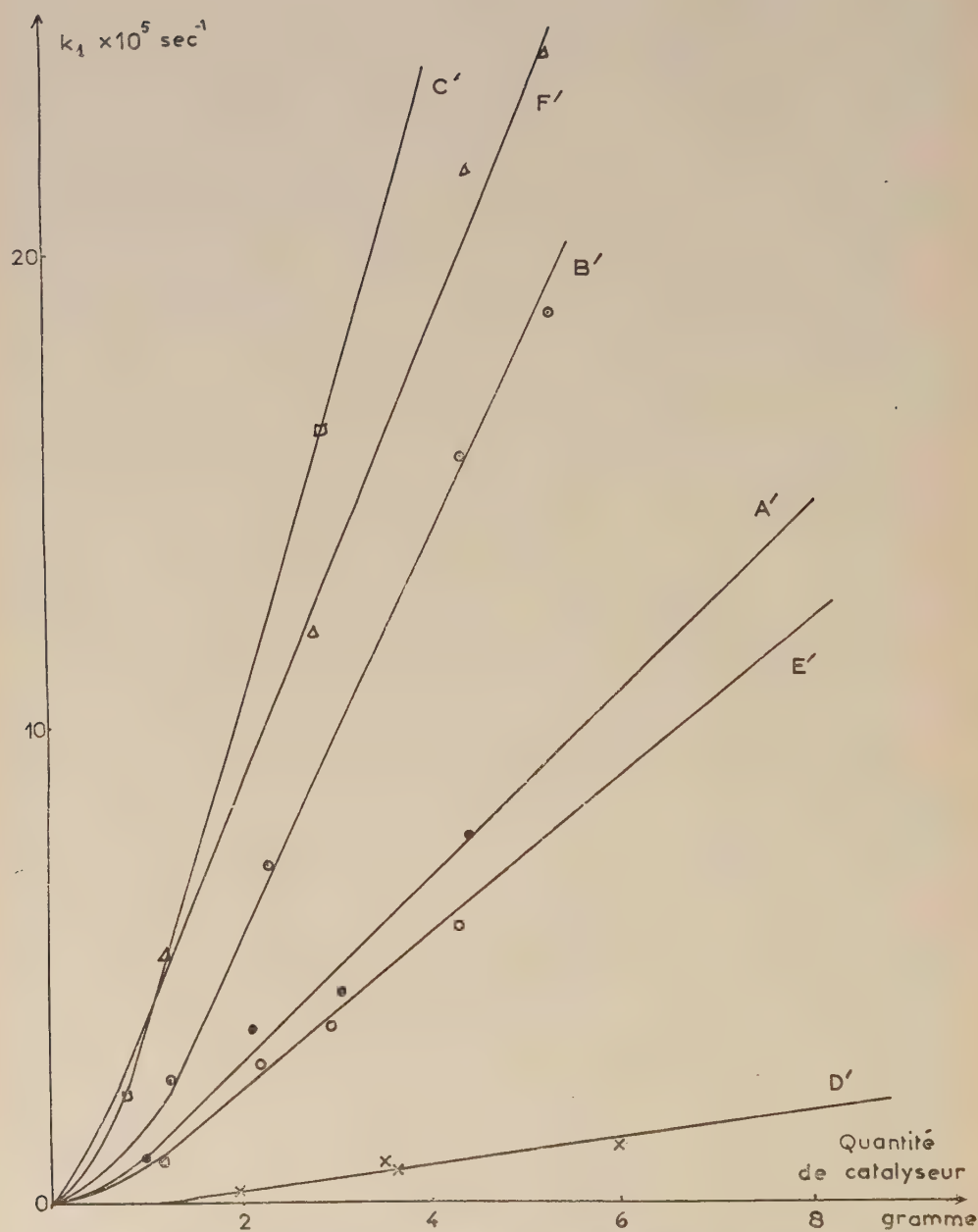


Figure 27. — Constantes de vitesse de la polymérisation en fonction de la quantité de catalyseur. Les réactifs ne sont pas purifiés. Température 84° C.

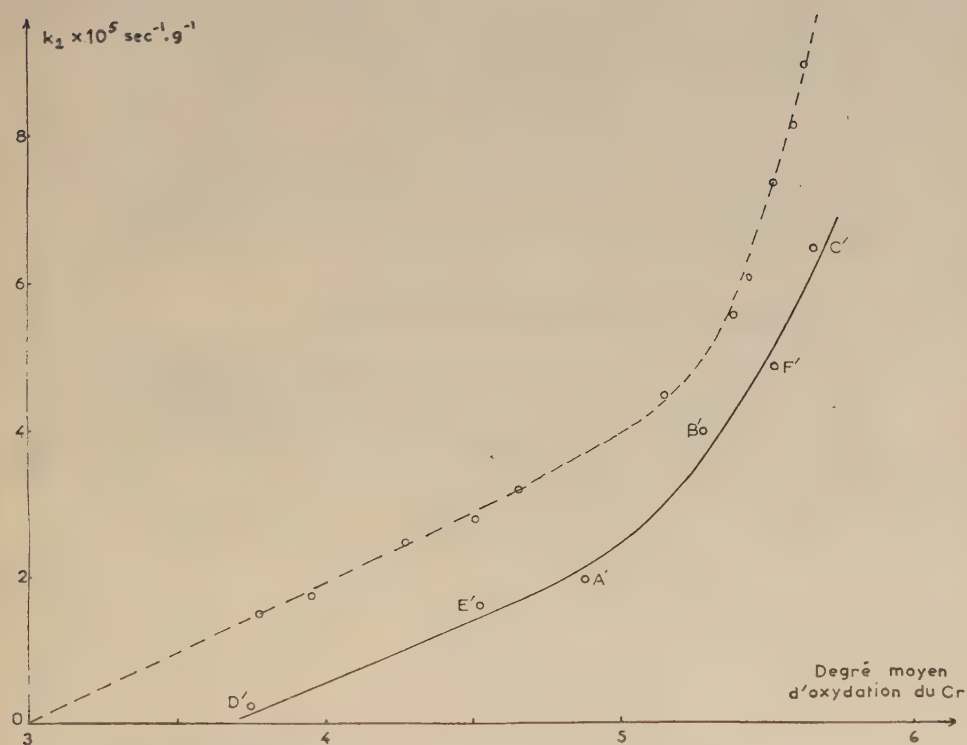


Figure 28. — Activité spécifique du catalyseur en fonction du degré moyen d'oxydation du chrome. Température 84° C :

- — — Polymérisation avec réactifs purifiés.
- Polymérisation avec réactifs bruts.

Remarque. — Dans le cas où les réactifs ne sont pas purifiés, si l'on veut faire une étude préalable de l'énergie d'activation de la réaction, on peut utiliser, dans leur partie linéaire, les courbes : $k_2 = f$ (quantité de catalyseur). En portant les valeurs des pentes de telles droites, pour différentes températures, dans la relation d'Arrhénius, on obtient la valeur de l'énergie d'activation.

Toutefois, ces droites ne passant pas par l'origine des coordonnées, pour chaque température, il faut calculer les constantes de vitesse correspondant à au moins deux masses différentes de catalyseur pour pouvoir préciser l'allure de la courbe.

Faute d'avoir pris cette précaution, en étudiant la valeur de k_1 à différentes températures, pour la même quantité de catalyseur, nous avons trouvé une valeur de 16 Kcal/mole, alors que la valeur correcte est de 13 Kcal/mole.

2. — Essais d'identification des impuretés

Nous avons vu dans le chapitre II qu'une étude par spectrophotographie de masse a permis de déceler dans la charge « monomère-propane » la présence d'impuretés telles que l'alcool allylique ou l'aldéhyde propionique.

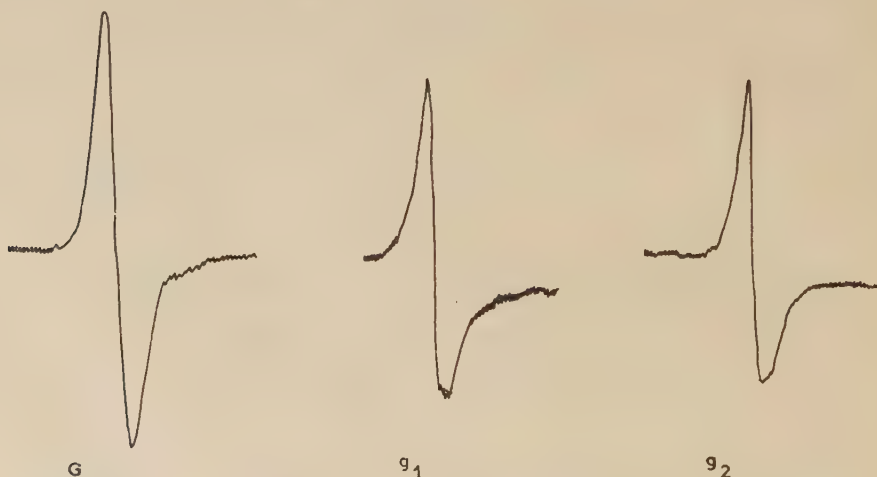


Figure 29. — Influence des impuretés sur l'intensité et la forme du signal étroit observé en R.P.E. :

G : Catalyseur non traité.

g_1 : Catalyseur G traité par des vapeurs d'heptypne.

g_2 : Catalyseur G traité par des vapeurs d'heptane.

Des expériences ont été réalisées en introduisant dans l'autoclave, outre l'ampoule normale contenant le catalyseur, une deuxième ampoule contenant une certaine quantité d'impuretés, de l'ordre de 80 mg. Des essais ont été faits avec l'alcool allylique, l'aldéhyde propionique et l'heptyne. Dans tous les cas le rendement de la réaction ne dépasse pas 2 %. Il y a donc inhibition totale par ces composés.

Etude par R.P.E. de l'adsorption d'impuretés ou de solvant sur le catalyseur.

Des échantillons prélevés sur le catalyseur G ont été traités par des vapeurs d'heptyne (échantillon g_1) ou d'heptane (échantillon g_2) et ensuite étudiés par la résonance paramagnétique électronique.

Dans chacun de ces échantillons, on a noté la présence du signal étroit ; l'intensité de ce signal ne variant pas dans de grandes proportions d'un échantillon à l'autre. Ce fait est à noter car le chrome a été fortement réduit par les vapeurs d'hydrocarbures ; en particulier, dans l'échantillon g_2 , il n'a plus été possible d'extraire du chrome à l'eau bouillante.

Par contre, la forme du signal étroit est nettement modifiée lorsque le catalyseur est traité par des hydrocarbures ; il y a augmentation sensible de la dissymétrie. C'est ce que montre la figure 29. Ce fait est en accord avec les observations de KAZANSKY et PETCHERSKAYA (14). Le signal large est lui aussi très nettement modifié (fig. 30 a), 30 b) et 30 c)). Son intensité est variable, la forme de la raie est complexe pour g_1 et g_2 .

Les déplacements et les déformations des différents signaux sont liés et il est difficile de tirer des conclusions univoques sur l'un d'eux.

Remarque. — Nous avons déjà dit que la littérature signalait que les catalyseurs traités par des hydrocarbures saturés tels que l'heptane,

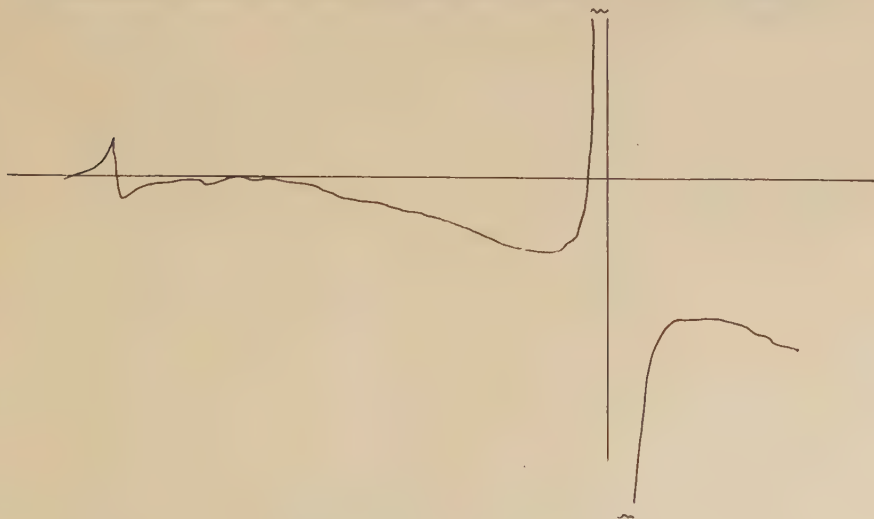


Figure 30 a). — Signal large observé en R.P.E. pour le catalyseur G.

bien que moins oxydés, conservent l'activité catalytique qu'ils possédaient avant le traitement (42). Nous avons tenté de vérifier ce fait sur l'échantillon g_2 , mais nos essais furent négatifs. Nous pensons cependant que cet échec peut être attribué au fait que le traitement du catalyseur à l'heptane à 110°C a provoqué une adsorption d'eau sur le gel, le séchage de l'hydrocarbure étant insuffisant. Il y aurait ainsi inhibition par l'eau. L'analyse élémentaire de l'échantillon après traitement par l'heptane a en effet indiqué une teneur de 1,68 % de carbone et 1,27 % d'hydrogène. Si tout l'hydrogène provenait de l'heptane adsorbé, il n'y en aurait que 0,27 %. Ceci prouve donc la présence d'une quantité importante d'eau adsorbée sur le gel.

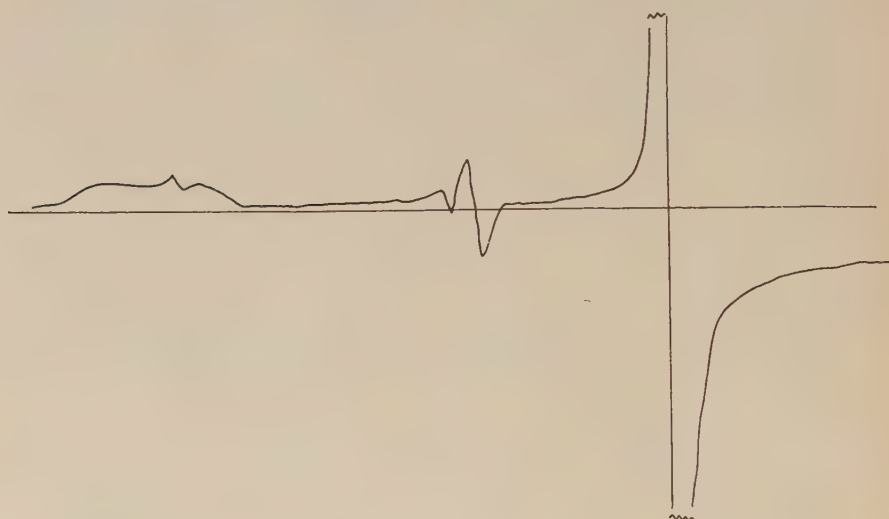


Figure 30 b). — Signal large observé en R.P.E. pour le catalyseur g_1 .

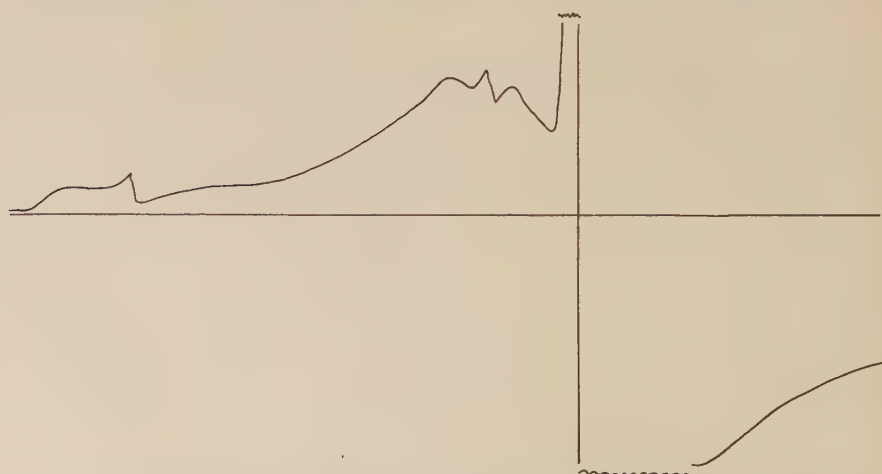


Figure 30 c). — Signal large observé en R.P.E. pour le catalyseur g_2 .

B. — OLIGOMERISATION

1. — Polymérisation du propène sur Ketjen non chromé

Le gel de silice-alumine dont nous nous sommes servis est utilisé pour le craquage d'hydrocarbures, mais c'est aussi un catalyseur d'isomérisation et de polymérisation. Il convient donc, dans notre étude cinétique, d'examiner si le catalyseur participe lui aussi ou non à la réaction. Dans ce but, une expérience de polymérisation a été réalisée sur du Ketjen activé dans l'air sec (400 v. v. h.) à 515° C. La réaction a été conduite dans les conditions habituelles à 84° C en présence de propane. La méthode cinétique chromatographique nous a permis de suivre la disparition du propène. La courbe cinétique obtenue est celle de la figure 31. Nous voyons que cette réaction se poursuit jusqu'à consommation complète du propène avec une vitesse importante. Toutefois, la loi cinétique du premier ordre n'est pas applicable ici. D'autre part, les produits obtenus n'ont pas l'aspect gommeux des polymères obtenus par des catalyseurs chromés. Ils se présentent sous la forme

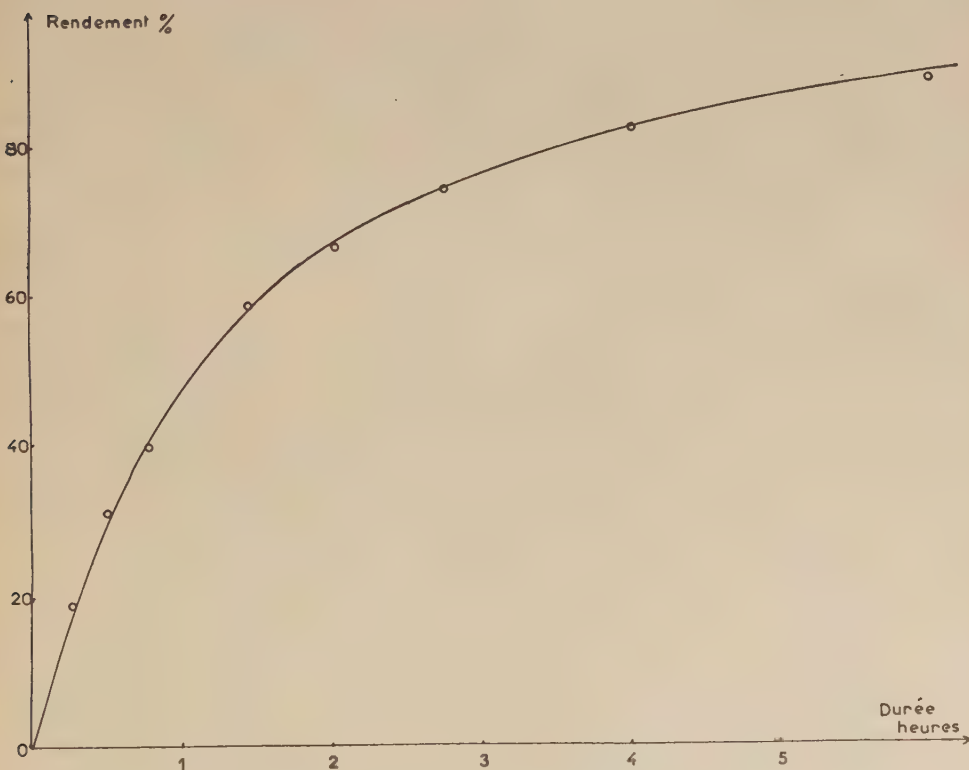


Figure 31. — Courbe cinétique de la polymérisation à 84° C du propène sur Ketjen activé à 515° C sous 400 v v h d'air.

d'un liquide huileux. L'étude de la nature de ces polymères est complexe. Il est probable que dans la réaction interviennent, outre le processus de polymérisation, des processus concurrentiels de craquage et d'isomérisation qui donnent lieu à toute une gamme de composés. Nous n'avons pas cherché à dépouiller un tel problème. C'est là l'objet de travaux d'autres chercheurs de ce laboratoire.

2. — Polymérisation sur gel chromé aux températures élevées et aux basses pressions

Les courbes cinétiques que nous avons obtenues au cours des études précédentes suivaient la loi de l'ordre 1 dans tout l'intervalle de conversion, à condition d'opérer avec des quantités de catalyseur assez faibles et à une température inférieure à 100° C.

Dans une série d'expériences, nous avons étudié l'influence de la température sur l'allure des courbes cinétiques ; la charge de l'autoclave en monomère, propane et catalyseur était maintenue constante : les poids de réactifs étant respectivement de 11,5 — 7,5 et $3,6 \pm 0,2$ g (catalyseur contenant 2,52 % de chrome au degré moyen d'oxydation de 4,2). Les réactifs n'étaient pas passés sur tamis moléculaire. Les courbes cinétiques obtenues sont représentées sur la figure 32, tandis que les transformées linéaires (ordre 1) sont tracées sur la figure 33. Ces dernières sont toujours valables lorsque la température est inférieure à 100° C, mais si la température est supérieure, les points expérimentaux s'écartent sur la droite initiale au bout d'un temps de réaction variable. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus antérieurement par TOPCHIEV (19) qui a observé que le rendement en polymère solide, après 4 heures de polymérisation, passait par un maximum vers 105° C. Ce même auteur signale aussi que le processus de formation d'un polymère solide s'accompagne d'un second processus, dû au support, et qui conduit à des oligomères. Notre méthode cinétique nous permet de suivre la disparition du propène, mais ne fournit aucune précision sur la nature des produits obtenus. Toutefois, rappelons que nous arrêtons les réactions en laissant évacuer par distillation les réactifs volatils à la température ambiante. S'il se forme des oligomères volatils, dans ces conditions, ils sont donc éliminés et ce phénomène peut être mis en évidence en comparant les rendements finaux déterminés par chromatographie et par pesée. Les résultats consignés dans le tableau 13 montrent bien qu'il se forme des quantités appréciables de produits volatils dès que la température dépasse 100° C. En

effet, le rendement gravimétrique est alors nettement inférieur à celui déterminé par chromatographie. Le processus d'oligomérisation, dont l'influence est relativement faible lorsque la température est inférieure à 100° C, n'est pas indépendant du processus normal de polymérisation, car lorsqu'il se manifeste, la vitesse de consommation du monomère est inférieure à sa valeur normale comme le montrent les courbes de la figure 32. En première hypothèse, nous pensons que les oligomères peuvent s'insérer dans les chaînes de polymère en croissance et provoquer l'arrêt de la polymérisation en bloquant le centre actif de la croissance. Nous pensons aussi qu'un tel processus pourrait expliquer les résultats cinétiques de FRIEDLANDER (43) qui observe un maximum en fonction de la température dans la vitesse de polymérisation de l'éthylène au moyen d'un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. Cet auteur trouvant une énergie d'activation positive de 18 kcal/mole pour une température inférieure à 235° C et une énergie d'activation négative (— 14 kcal) ensuite. Il attribuait ces différences au fait qu'à

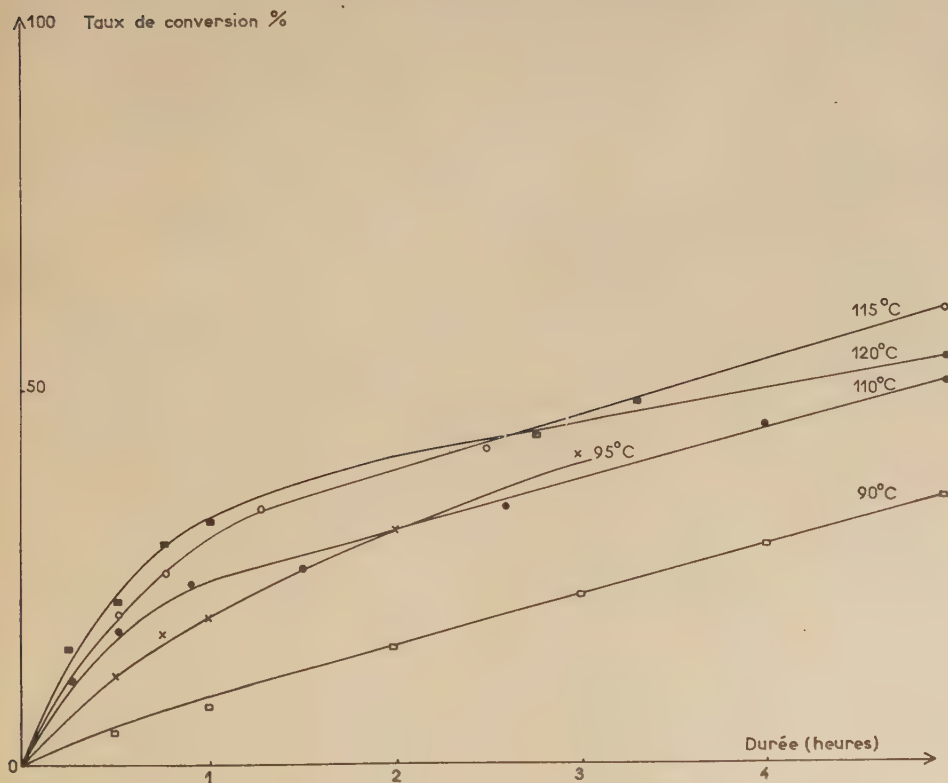


Figure 32. — Influence de la température sur l'allure des courbes cinétiques.

basse température, l'énergie d'activation de l'étape initiale contrôle la réaction, tandis que, à plus haute température, l'énergie libre d'adsorption devient prédominante.

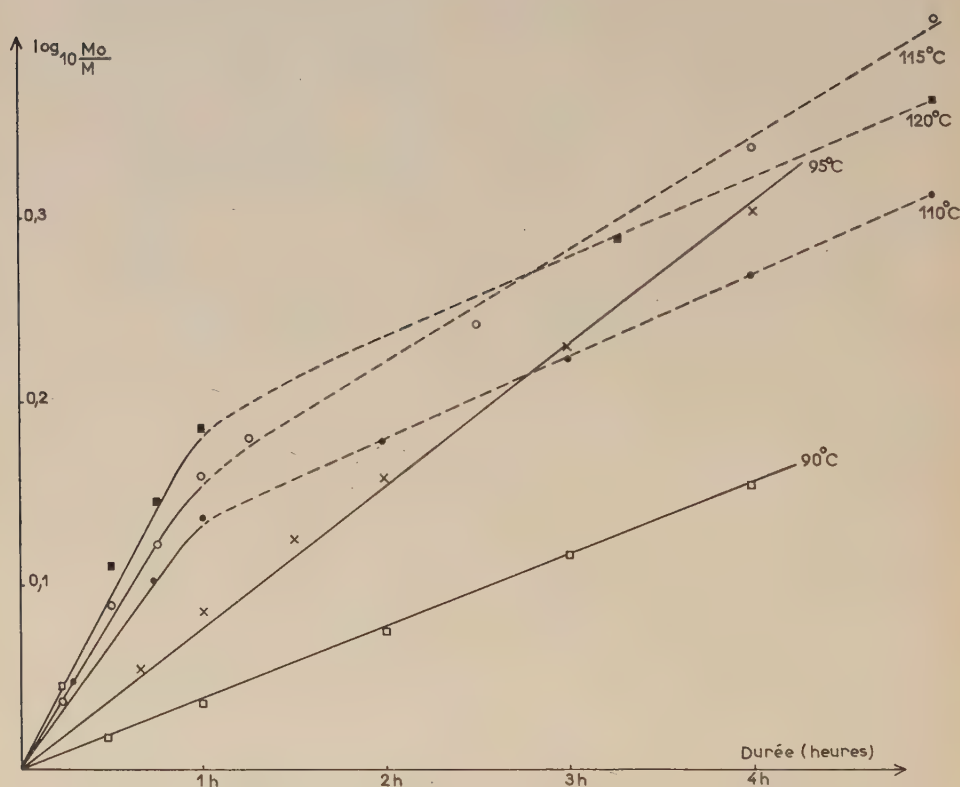


Figure 33. — Transformées linéaires (ordre 1) des courbes cinétiques de la figure 32.

Le processus d'oligomérisation est également favorisé par une baisse de la pression initiale des gaz réactifs. C'est en effet ce que montrent les expériences signalées dans le chapitre II et représentées par les courbes de la figure 18. Les deux courbes correspondant aux faibles pressions initiales (19,9 g et 16,6 g de gaz) ne suivent manifestement plus la loi du premier ordre à partir d'un certain taux de réaction. Ici aussi, la présence d'oligomères a pu être mise en évidence par l'écart observé entre les rendements finaux contrôlés par chromatographie et par pesées. C'est ce que montre le tableau 14.

TABLEAU 13

Rendements finaux déterminés par chromatographie et par gravimétrie en fonction de la température de l'expérience

Température °C	Catalyseur g	Rendements %	
		Chromato- graphie	Pesée
80	3,76	60	62,5
95	4,21	70	74,5
100	3,90	90	87,5
110	3,48	60	42,5
115	3,59	65	55
120	3,58	60	41

TABLEAU 14

Influence de la pression initiale sur l'oligomérisation

Charge totale g	Catalyseur g	Rendement final %	
		Chromato- graphie	Pesée
11,5	2,83	67,5	46
19,9	2,93	65,5	65
21,6	2,61	50	51

3. — Phénomènes de diffusion

Il importe de signaler que si la vitesse de polymérisation est trop élevée, le polymère qui s'est formé enrobe très rapidement la surface du catalyseur. L'accès du monomère aux centres actifs de la surface est alors très difficile. C'est la diffusion du monomère au travers du polymère qui devient le phénomène le plus lent.

Ce phénomène de diffusion intervient en général lorsque les réactions sont très rapides (constantes de vitesse $k_1 > 20 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$). Il intervient également lorsque la masse de catalyseur est très importante. Dans ce cas, le polymère a tendance à agglomérer le catalyseur. La surface catalytique n'est donc pas totalement utilisée et les constantes de vitesse mesurées sont trop faibles.

D'autre part, pour de grandes masses de catalyseur, on constate une influence de l'agitation de l'autoclave sur la vitesse de polymérisation.

Pour éviter les phénomènes de diffusion, l'on a donc toujours intérêt à effectuer des polymérisations avec de très faibles quantités de catalyseur (de l'ordre de 1 g pour les quantités de réactif utilisées), surtout si ce catalyseur est très actif. C'est là une condition essentielle pour obtenir des résultats cinétiques valables.

CHAPITRE V

ETUDE DES POLYMERES

A. — GENERALITES

Les produits préparés lors des études cinétiques ont des propriétés structurales étroitement liées aux conditions d'expérience ou aux propriétés structurales du catalyseur. Un problème très important concernant la polymérisation stéréospécifique est celui du contrôle de la pureté stérique des macromolécules obtenues. Ce problème est strictement lié à la connaissance des phénomènes qui donnent lieu à la croissance de la chaîne à partir des unités monomériques.

Parmi les propriétés du polymère, la plus importante est certainement son « degré d'isotacticité ». Il peut être défini comme la fraction des motifs de la chaîne qui possèdent une configuration stérique identique à celle de leurs voisins. Le degré de cristallinité d'un polymère est en relation avec son degré d'isotacticité. En effet, la régularité stérique du produit isotactique lui confère une cristallinité que ne possède pas le matériau atactique, bien souvent amorphe. Un grand nombre de propriétés mécaniques et physiques du polymère est probablement déterminé par la fraction de matériau cristallin.

Plusieurs méthodes ont été retenues pour estimer le taux d'isotacticité d'un échantillon de polypropylène. Elles reposent sur des études par rayons X (44), des déterminations de densité (45), la spectroscopie infra-rouge ou sur des procédés de fractionnement à l'aide de différents

solvants. Aucune de ces méthodes n'a cependant été reconnue comme référence absolue. Elles fournissent d'ailleurs des résultats qui ne sont jamais en très bon accord.

Au cours de nos travaux, nous ne ferons appel qu'aux plus classiques, c'est-à-dire le fractionnement par extraction sélective et la spectroscopie infra-rouge.

B. — FRACTIONNEMENT DES POLYMERES

1. — Notice bibliographique

Une des plus courantes estimations de la régularité stérique est basée sur l'évaluation de la quantité de matériau qui n'est pas extraite d'un échantillon de polymère par l'heptane bouillant (46). Cette quantité constitue un « indice d'isotacticité » pour le polymère.

NATTA (47) et ses collaborateurs ont étudié la solubilité de divers échantillons de polypropylène dans des solvants variés. Il a montré que l'éther éthylique dissout les masses les plus faibles dans le polymère. La fraction ainsi extraite ne révèle aucune trace de cristallinité aux rayons X. Une extraction à l'heptane bouillant enlève sur le résidu une fraction ayant sensiblement la même viscosité intrinsèque que celle qui est soluble dans l'éther. Cependant, son degré de cristallinité est d'environ 30 %.

L'utilisation d'hydrocarbures allant de C_5 à C_8 mit en évidence la croissance progressive de la viscosité intrinsèque et de la cristallinité dans les fractions extraites. NATTA arriva ainsi à la conclusion que la fraction soluble dans l'éther doit être considérée comme du polymère atactique alors que la fraction soluble dans l'heptane est constituée par des stéréoblocs possédant, par exemple, la configuration de chaîne du type :



Plusieurs techniques d'extraction reposant sur cette définition de l'indice d'isotacticité ont été envisagées. RUSSELL (48), en particulier, a mis au point une méthode d'extraction au soxhlet qui conduit, au bout d'un laps de temps assez court, à des résultats reproductibles sinon absolus. C'est cette méthode que nous avons utilisée.

2. — Techniques et résultats expérimentaux

En fin de réaction, lors de l'ouverture de l'autoclave, le polypropylène se présente sous la forme d'une masse visqueuse, semi-solide, difficilement manipulable. Le polymère est en outre intimement mélangé au catalyseur. Il faut l'en séparer pour pouvoir le soumettre ultérieurement à des études physiques. On a ainsi été amené à faire subir au produit brut deux extractions successives, à l'éther tout d'abord, puis au décahydronaphtalène (décaldène). La première extraction, en éliminant les faibles masses moléculaires, permet d'obtenir un résidu non visqueux, manipulable. La seconde extraction sépare du catalyseur le reste du polymère.

a) *Extraction à l'éther.*

La masse constituée par le polymère et le catalyseur est tout d'abord traitée, au sein même de l'autoclave, par l'éther, à la température ambiante. La solution étherée est séparée de la fraction insoluble par filtration sous pression. Cette solution est placée dans la cartouche d'un kumagawa et épuisée à l'éther bouillant pendant 24 heures. On réunit les deux solutions étherées et chasse le solvant par distillation. Le produit est ensuite abandonné sous vide jusqu'à poids constant. On obtient ainsi un polymère visqueux, ayant l'aspect d'une graisse.

Il faut noter que la masse du polymère varie lentement au cours de son séjour sous vide. La constance du poids n'est réalisée qu'au bout de plusieurs semaines. Cela s'explique par le fait qu'une partie du polymère, de faible masse moléculaire, distille dans le vide et se trouve éliminée. L'importance de cette fraction est variable, elle est liée à la nature du polymère.

b) *Extraction à la décaldène.*

Après épuisement à l'éther, la cartouche du kumagawa est placée dans la nacelle d'un second extracteur du même type. Le solvant est de la décaldène commerciale. Ce produit, fraîchement distillé, est un mélange des deux isomères *cis* et *trans*. Il contient en outre du di-*tert*-butyl 2-6 paracrésol (0,5 %) qui joue le rôle d'antioxydant.

L'extraction a lieu sous atmosphère d'azote purifié. Après 24 heures de traitement, le polymère se trouve en solution et la cartouche ne contient plus que du catalyseur pulvérulent.

Pour éliminer les dernières traces du catalyseur qui auraient pu être entraînées, la solution est filtrée à chaud, sous pression, sur verre fritté N° 3. Après concentration de la solution par distillation sous vide, le polypropylène est précipité dans un excès de méthanol et séché sous vide. On obtient, selon les cas, un produit blanc pulvérulent ou fibreux.

c) Influence de la nature du catalyseur sur l'importance des différentes fractions.

Nous avons étudié l'évolution de la masse de polymère contenue dans les différentes fractions que nous avons séparées, en fonction des caractéristiques du catalyseur, et en particulier du degré moyen d'oxydation du chrome. On a donc analysé divers polymères préparés à

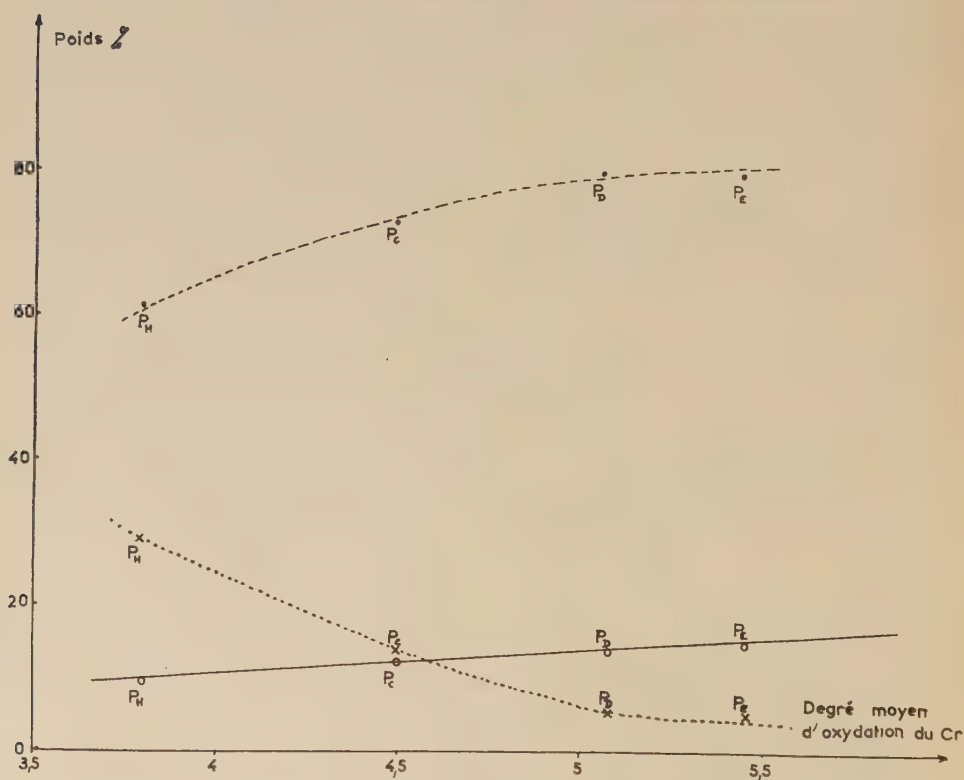


Figure 34. — Evolution de la masse de polymère contenue dans les diverses fractions en fonction du degré moyen d'oxydation du chrome :

- — — Fraction extraite à l'éther.
- Fraction extraite à la déciline.
- - - - - Fraction volatile.

partir de catalyseurs plus ou moins oxydés. Les résultats sont donnés dans le tableau 15. Les caractéristiques du catalyseur sont réunies dans le tableau 7. Les courbes de la figure 34 montrent l'évolution des masses de polymère dans les différentes fractions, en fonction du degré moyen d'oxydation du chrome.

TABLEAU 15

Catalyseur	Poly-mère	Quantité de catalyseur (gramme)	% de conversion	Masse totale du polymère (gramme)	Masse soluble dans l'éther %	Masse soluble dans la déciline %	Masse de produits volatils %
H	P _H	1,236	40	4,0	61	9,6	29,4
C	P _C	1,495	53	5,3	72,7	12,5	14,8
D	P _D	2,398	40	4,4	79,5	14,3	6,2
E	P _E	0,943	40	3,8	79	15,5	5,5

N.B. — Dans tous les essais de polymérisation, la température est maintenue à 84° C.

C. — ETUDE DES MASSES MOLECULAIRES

Il n'a pas été dans notre intention d'étudier dans le détail les différents échantillons de polypropylène que nous avons préparés dans nos essais cinétiques. Il est toutefois important de connaître l'ordre de grandeur de la masse moléculaire de ces produits. Diverses mesures ont donc été faites dans ce sens. Les fractions de polymère extraites à l'éther possèdent une masse moléculaire très faible, de l'ordre de 1 500. Elles seront étudiées par ébulliométrie. Les masses moléculaires plus élevées, extraites à la déciline, seront déterminées par viscosimétrie à haute température.

1. — Fraction soluble dans l'éther. Ebulliométrie

Pour les mesures des faibles masses moléculaires, nous nous sommes servi d'un ébulliomètre à thermistances, construit dans le laboratoire sur le modèle de celui décrit par SCHÖN et SCHÜLZ (49-50). Les polymères sont en solution dans le dichloréthane. La concentra-

tion maximum est de l'ordre de 400 mg de produit pour 10 cm³ de solution. Les mesures sont faites à 84° C, température d'ébullition du dichloréthane.

Les résultats sont groupés dans le tableau 16.

La masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ semble augmenter lorsque le degré d'oxydation du chrome s'élève. D'autre part, $\overline{M}_n$ diminue si la température de polymérisation croît. Mais nous ne pouvons rien dire de plus précis à ce sujet. Ces résultats sont en effet entachés d'une erreur importante qui peut être attribuée soit à un séchage plus ou moins poussé du polymère, soit à une extraction insuffisante de ce même polymère.

Par ailleurs, il ne semble pas que le degré d'avancement de la réaction influe sur la masse moléculaire.

TABLEAU 16

Catalyseur	Poly-mère	Quantité de catalyseur	Degré d'oxydation du Cr	Température de polymérisation	% de conversion	$\overline{M}_n$
H	PH	1,236	3,79	84° C	40	1060
C	PC	1,495	4,50	84° C	53	1465
D	PD	2,398	5,14	84° C	40	1380
E	PE	0,943	5,45	84° C	40	1660
F	(PF) ₈₄	1,300	5,52	84° C	75	1750
F	(PF) ₉₈	0,980	5,52	98° C	87	1660
F	(PF) ₁₀₈	2,554	5,52	108° C	30	1290

2. — Fraction extraite à la décالية. Viscosité

La masse moléculaire du polymère constituant la fraction extraite à la décالية est déterminée par viscosimétrie à l'aide d'un viscomètre Ubbelohde à niveau suspendu. Le produit est en solution dans la décالية. Il est introduit dans le viscomètre après filtration sur laine de verre afin d'éliminer toute trace de catalyseur ou de microgel qui

pourrait gêner dans la mesure. La détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est faite à 135° C selon la loi établie par MORAGLIO (51) :

$$[\eta] = 1,58 \times 10^{-4} \overline{Mv}_{0,77}$$

$\overline{Mv}$ étant la masse viscométrique moyenne du polymère. Cette loi est valable dans un domaine de masses moléculaires s'étendant de 20 000 à 350 000.

Les mesures de viscosité selon le processus classique demandent une quantité de produit relativement importante (de l'ordre de 800 mg/100 cm³). Or la quantité de polypropylène extraite par la décaline est toujours très faible (1 g maximum). Il a paru alors intéressant d'appliquer la méthode élaborée par SALOMON et CIUTA (52) qui permet de calculer la viscosité intrinsèque d'un polymère à partir d'une seule mesure de viscosité, pour une concentration de la solution.

La viscosité intrinsèque d'une solution de concentration c est donnée par la formule :

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \text{Log } \eta_r} \quad (R)$$

η_{sp} est la viscosité spécifique et η_r la viscosité relative. Si l'on appelle t_0 le temps d'écoulement du solvant et t celui de la solution, la relation s'écrit :

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\frac{t - t_0}{t_0} - \text{Log } \frac{t}{t_0}} \quad (R')$$

Il est facile de montrer, par un développement limité, que la relation (R) $\rightarrow [\eta]$ si $c \rightarrow 0$.

D'autre part, les droites $\eta_{sp}/c = f(c)$ et $\frac{\text{Log } \eta_r}{c} = f(c)$ ont des pentes de signes contraires ; l'expression $\frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \text{Log } \eta_r}$ fait intervenir les deux expressions η_{sp} et η_r avec des coefficients tels que la courbe $\frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \text{Log } \eta_r} = f(c)$ représente une droite de pente presque nulle.

C'est ce que montre la figure 35 qui représente les déterminations expérimentales faites sur un échantillon typique.

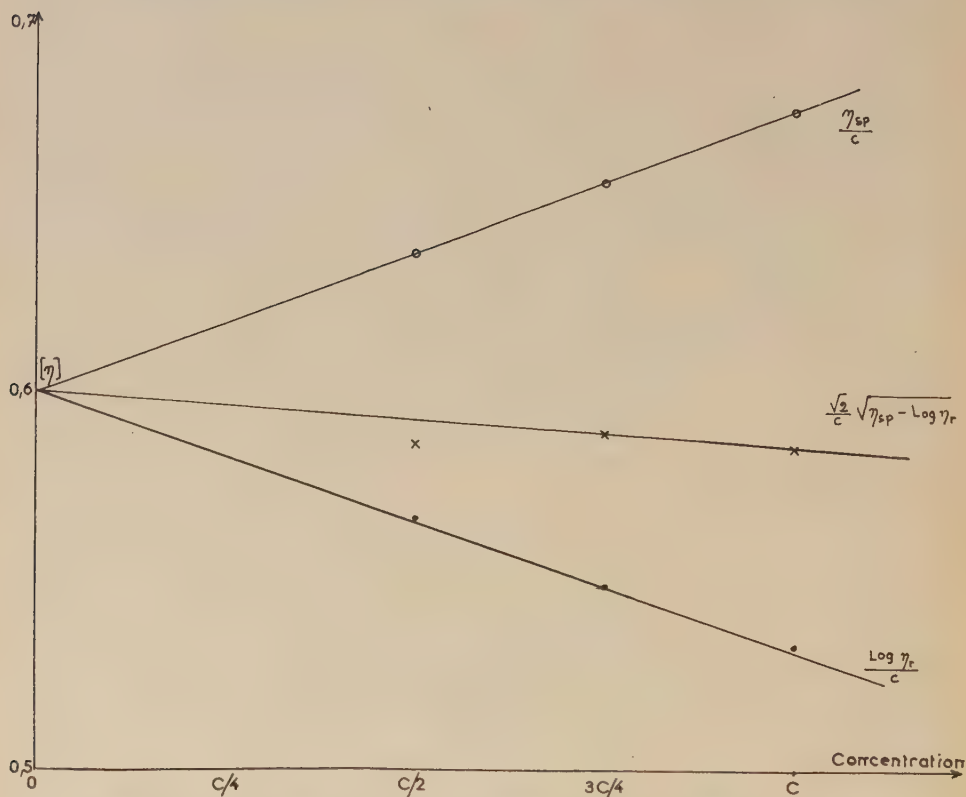


Figure 35. — Variations des diverses expressions linéaires, liées à la viscosité, en fonction de la concentration de la solution (Echantillon (PA')₁).

Influence de la nature du catalyseur sur $\overline{Mv}$.

Nous avons fait des déterminations de masse moléculaire sur les fractions extraites à la décaline de plusieurs polymères préparés avec des catalyseurs différemment oxydés. Les résultats du tableau 17 montrent que $\overline{Mv}$ croît lorsque le degré d'oxydation du chrome augmente. C'est ce que l'on peut vérifier sur la figure 36.

Remarque. — Il est toujours difficile d'obtenir des valeurs de $\overline{Mv}$ reproductibles. En effet, lors de l'extraction à l'éther, le polymère restant dans la cartouche du kumagawa peut encore retenir une partie

de fraction théoriquement soluble dans l'éther. La masse moléculaire de cette fraction est bien plus faible que celle extraite à la décàline et elle conduit à des erreurs importantes sur $\overline{M}_v$. Les valeurs trouvées expérimentalement seront trop faibles.

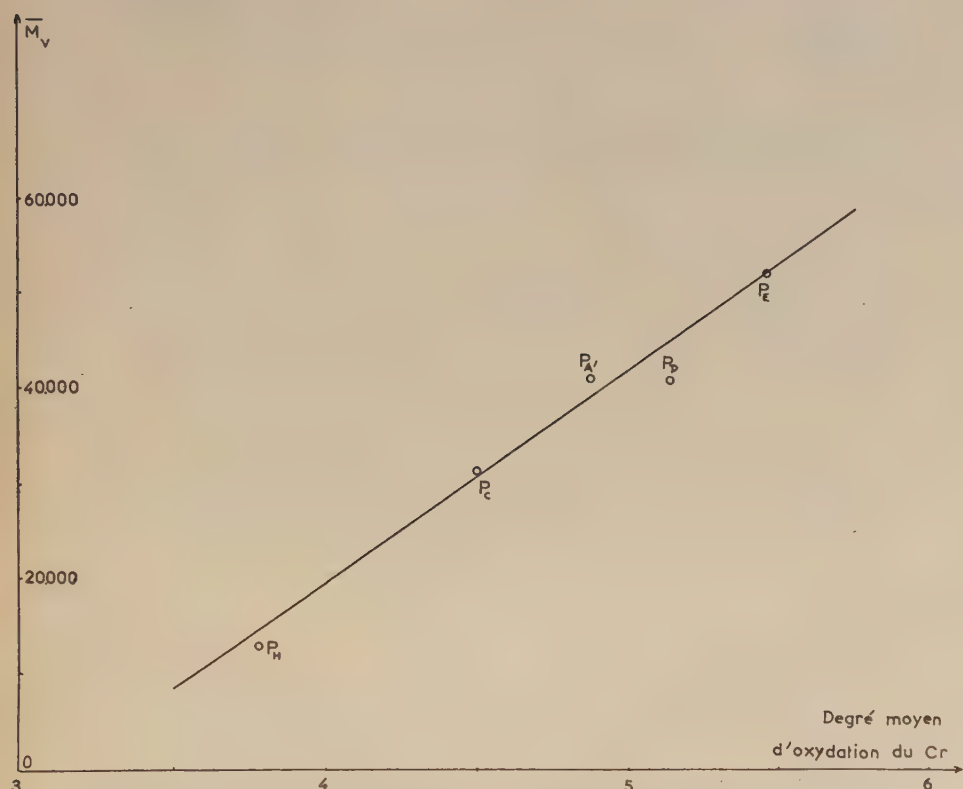


Figure 36. — Influence du degré moyen d'oxydation du chrome sur la masse viscosimétrique moyenne des fractions de polymère extraites à la décàline.

TABLEAU 17

Catalyseur	Poly-mère	Quantité de catalyseur	Degré d'oxydation du Cr	Température de polymérisation	% de conversion	$\overline{M}_v$
H	(P _H) ₁	1,236	3,79	84° C	40	14.800
C	(P _C) ₂	1,495	4,50	84° C	53	32.000
C	(P _C) ₂	0,666	4,50	84° C	19	31.600
C	(P _C) ₃	1,833	4,50	84° C	57	30.900
A'	(P _{A'}) ₁	2,684	4,88	84° C	80	41.700
D	(P _D) ₂	1,091	5,14	84° C	44	43.600
D	(P _D) ₂	2,398	5,14	84° C	40	38.900
E	(P _E) ₁	0,943	5,45	84° C	40	52.500

D. — ETUDE DES POLYMERES PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

Il existe de notables différences entre le spectre infra rouge du polypropylène isotactique à 100 % et celui du même produit entièrement atactique.

De nombreux auteurs (45-53-54-55-56-57) ont été amenés à penser que certaines bandes d'absorption du spectre sont liées à la configuration hélicoïdale du polymère. Les bandes en question sont situées à 1 167, 997 et 841 cm^{-1} . Ces absorptions sont dues à la combinaison de mouvements de vibration, l'un d'entre eux étant caractéristique d'un groupement $-\text{CH}_3$ de la chaîne hélicoïdale. Des méthodes infra rouges pour mesurer l'isotacticité d'un échantillon de polypropylène ont été proposées.

BRADER (55) et LUONGO (56) ont utilisé les bandes à 1 167 et 997 cm^{-1} . Mais ces deux méthodes se sont révélées en désaccord. Une troisième basée sur la bande à 841 cm^{-1} a été développée par SIBILIA et WINCKLHOFFER (58). Ces auteurs ont en outre comparé les trois méthodes entre elles en prenant la bande à 974 cm^{-1} comme étalon interne d'épaisseur. Il n'y a jamais accord parfait. Selon le degré d'isotacticité de l'échantillon, l'une ou l'autre des méthodes se révèle la meilleure.

Etude expérimentale

Etant donné le peu de crédit que l'on doit accorder aux différentes méthodes de calcul basées sur la spectroscopie infra rouge, nous n'avons pas cherché à déterminer une valeur absolue du degré d'isotacticité des échantillons de polypropylène que nous avons examinés. Nous nous sommes bornés à établir un test en relation avec le degré d'isotacticité de l'échantillon. Il consiste à faire le rapport de la surface comprise sous la bande d'absorption à 997 cm^{-1} sur la surface comprise sous la bande à 974 cm^{-1} ; cette dernière bande jouant le rôle d'étalon d'épaisseur.

Tous nos travaux ont été réalisés à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer, modèle 125, à double réseau.

Préparation des échantillons.

— Fraction extraite à l'éther.

Le polymère étant visqueux et transparent, il suffit de l'étaler sur une cellule de chlorure de sodium. Le spectre obtenu est celui de la

figure 37 ; il correspond à un produit 100 % atactique décrit par la littérature (45). Il a été réalisé avec la fraction extraite à l'éther de l'échantillon (PE)₁.

— Fraction extraite à la décaline.

Le polymère est opaque et se présente en général sous la forme d'une poudre. Il doit donc être transformé pour pouvoir se prêter aux mesures infra rouge.

Le polypropylène est comprimé à chaud entre deux pastilles de bromure de potassium. La pression s'élève à 300 kg/cm² et la température à 170° C. L'opération dure environ 15 mn. Après refroidissement, le bromure de potassium est dissous dans l'eau et on recueille un film de polypropylène transparent. Ce film est directement utilisable pour les mesures de spectrométrie.

Les spectres sont comparables à celui présenté dans la figure 38, réalisé sur la fraction extraite à la décaline de l'échantillon (PE)₁.

Etude par spectroscopie infra rouge de l'influence de la nature du catalyseur sur la tacticité du polymère.

Des spectres infra rouges ont été réalisés sur différents échantillons de polymères provenant de catalyseurs différents. Seules les fractions extraites à la décaline ont été retenues car les fractions étherées sont totalement atactiques. Nous avons utilisé les bandes d'absorption à 997 et 974 cm⁻¹. Les intensités intégrales de ces bandes ne pouvant être reliées à aucune caractéristique physique du catalyseur, nous sommes bornés à calculer les surfaces des bandes d'absorption et à regarder l'évolution du rapport de ces surfaces en fonction du degré d'oxydation du catalyseur.

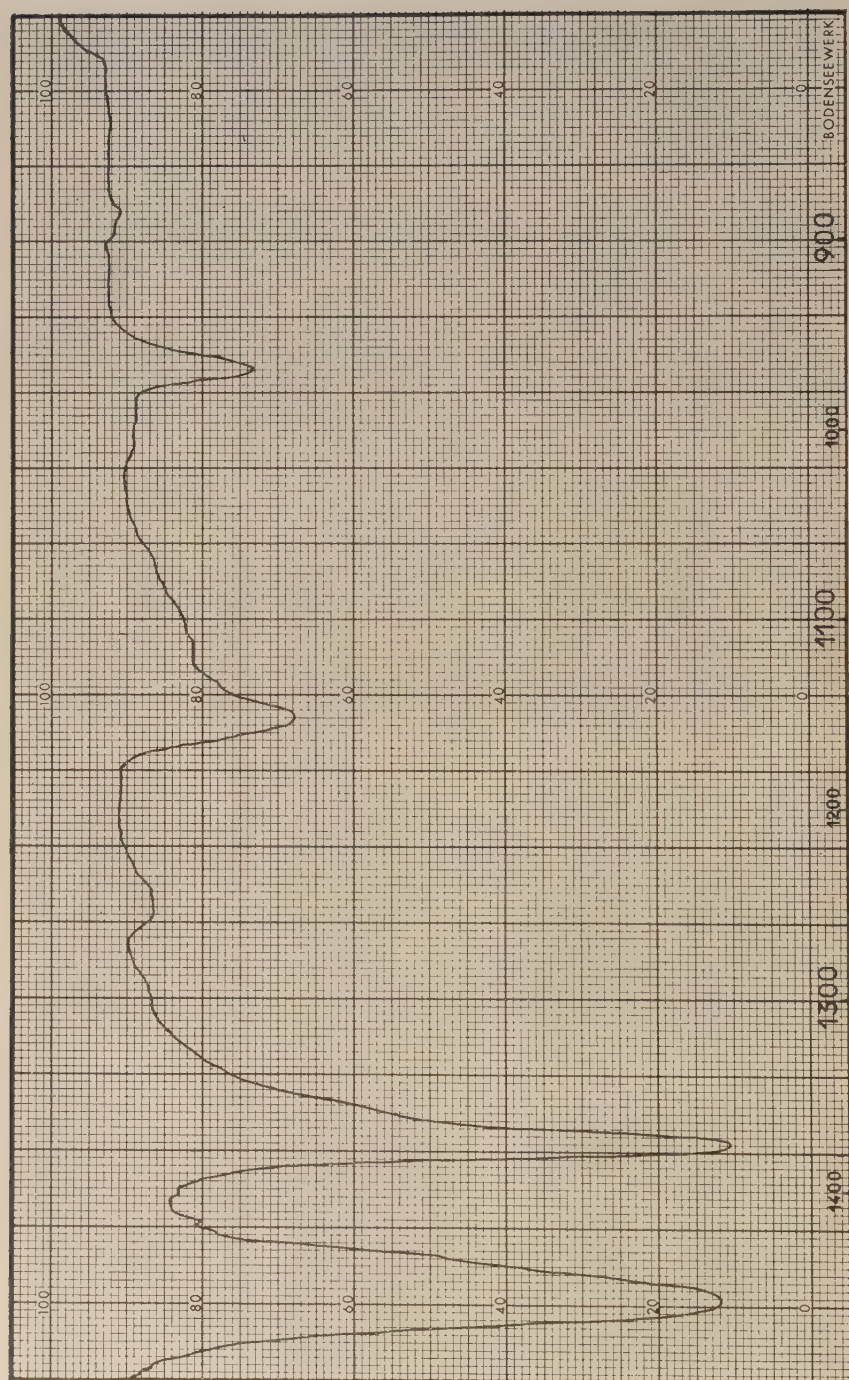


Figure 37. — Spectre infra-rouge réalisé sur la fraction extraite à l'éther du polymère (PE)₁.

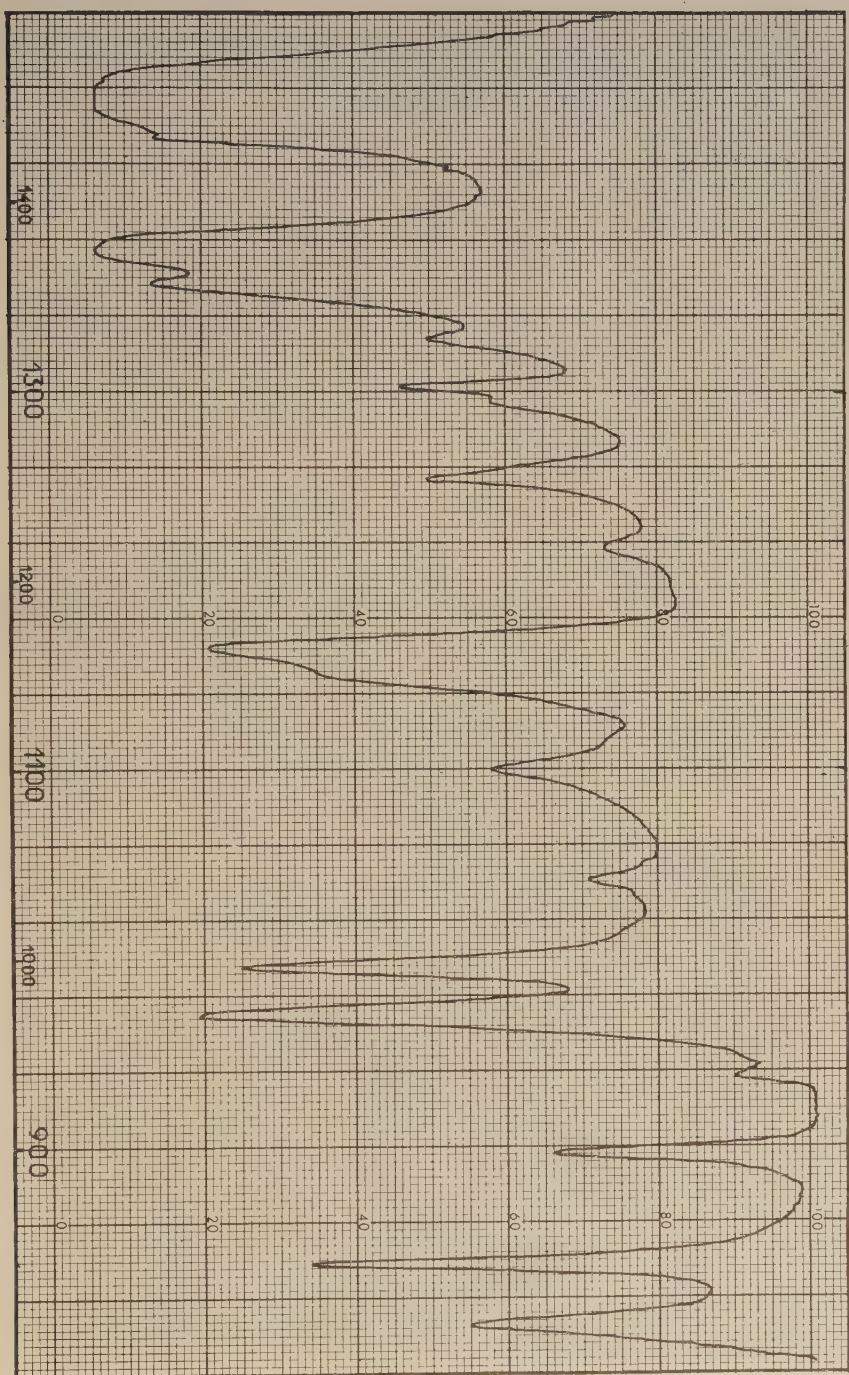


Figure 38. — Spectre infra-rouge réalisé sur la fraction extraite à la déciline du polymère $(PE)_1$.

Les résultats sont consignés dans le tableau 18. On peut montrer, à l'aide de la figure 39, qu'il existe une relation entre le rapport de ces deux surfaces et le degré moyen d'oxydation du chrome sur le catalyseur. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle le degré d'isotacticité du polymère est une fonction croissante du degré d'oxydation du chrome contenu dans ce catalyseur.

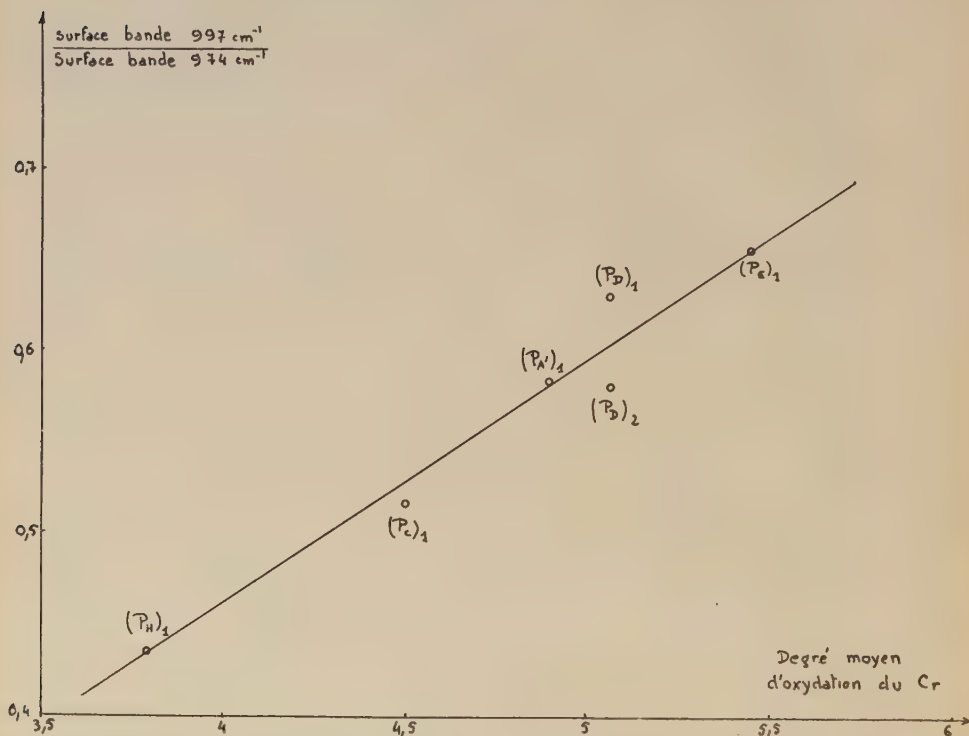


Figure 39. — Influence du degré moyen d'oxydation du chrome sur le rapport des surfaces prises sous les bandes d'absorption à 997 et 974 cm^{-1} (fractions extraites à la décالية).

TABLEAU 18

Catalyseur	Degré moyen d'oxydation du Cr	Echantillon de polymère	Rapport
			$\frac{\text{surface sous } 974 \text{ cm}^{-1}}{\text{surface sous } 997 \text{ cm}^{-1}}$
H	3,79	(PH) ₁	0,434
C	4,50	(PC) ₁	0,515
D	5,14	(PD) ₂	0,629
D	5,14	(PD) ₂	0,580
A'	4,88	(PA') ₁	0,583
E	5,45	(PE) ₁	0,655

Conclusion

La mise au point d'une méthode cinétique originale nous a permis d'étudier la polymérisation du propène avec des catalyseurs du type Phillips, sans solvant, en présence de propane comme diluant et dans des conditions où il n'existe qu'une seule phase au sein du réacteur.

La réaction admet l'ordre 1 par rapport au monomère et au catalyseur. Nous avons également montré que cette loi cinétique pouvait être fortement perturbée par la présence d'impuretés ou par des phénomènes secondaires tels que l'oligomérisation, associée au support, et la diffusion des réactifs au travers du polymère.

Après avoir essayé de caractériser le catalyseur par ses propriétés texturales ou physicochimiques, nous avons remarqué que le degré moyen d'oxydation du chrome avait une très grande influence non seulement sur la cinétique de la polymérisation, mais aussi sur les propriétés des polymères obtenus en fin de réaction. Lorsque le degré moyen d'oxydation du chrome augmente, on constate une croissance importante de l'activité catalytique. L'énergie d'activation de la réaction est également une fonction du degré moyen d'oxydation du chrome. Elle tend toutefois à se stabiliser vers une valeur minimale d'environ 8,5 Kcal./Mole. pour des valeurs assez importantes du degré moyen d'oxydation.

Ces considérations incitent à penser que les centres actifs dans la polymérisation du propène sont constitués par des atomes de chrome plus ou moins oxydés, disposés sur le support de silice-alumine. Les valences actives sont comprises entre 3 et 6 ; la plus active étant certainement 5 ou 6.

Pour trancher cette question, nous avons fait appel aux techniques de la résonance paramagnétique électronique qui permet notamment un dosage des ions Cr^{+5} dans le catalyseur. Nous avons essuyé des échecs dans cette voie par suite d'une mise au point insuffisante ; les échantillons ne possédant pas l'homogénéité requise. Nos résultats cinétiques ne sont toutefois pas en contradiction avec ceux de TOPCHIEVA, CHARAIEV et PETCHERSKAYA qui pensent avoir démontré que les sites actifs étaient seulement constitués par du Cr^{+5} . Il serait intéressant de reprendre les études de résonance paramagnétique électronique que nous avons effectuées avec un catalyseur présentant une plus grande homogénéité locale. La préparation d'un gel par coprécipitation des composants SiO_2 , Al_2O_3 et CrO_3 serait à envisager. Il serait alors possible de vérifier s'il existe une relation étroite entre l'activité catalytique et la teneur en Cr^{+5} du catalyseur.

De toute façon, il est certain que ces sites Cr^{+5} ne sont pas seuls responsables de l'activité catalytique. La variation de l'énergie d'activation de la réaction avec le degré moyen d'oxydation témoigne en faveur de cette hypothèse. Le phénomène d'oligomérisation, lié au support, entre en concurrence avec le mécanisme de polymérisation dû au chrome. Pour de faibles degrés moyens d'oxydation du chrome, cet effet est important ; il devient négligeable pour des degrés plus élevés.

Il est difficile d'émettre quelque hypothèse sur la nature ou même l'origine des ions Cr^{+5} , mais il est incontestable que le support joue également un grand rôle dans ce domaine. On a en effet montré que les ions Cr^{+5} ne se rencontrent jamais dans les oxydes de chrome massiques, non déposés sur support. Il faut donc supposer que ce support a un rôle de générateur ou de stabilisateur des ions Cr^{+5} qui doivent se fixer sur des sites bien particuliers de la silice-alumine.

Nous avons également montré que les propriétés des polymères étaient beaucoup influencées par le degré moyen d'oxydation du chrome. Dans ce domaine, il faut faire intervenir également le support et le phénomène d'oligomérisation qu'il entraîne. On peut supposer en effet que les bas polymères non saturés qui se sont formés sur la silice-alumine peuvent donner lieu à des copolymérisations avec le polymère formé sur les sites constitués par le chrome. Cela explique pourquoi la proportion de polymère isotactique est toujours très faible.

Ainsi le rôle bénéfique du support en ce qui concerne la génération et la stabilisation des centres actifs de la polymérisation est compensé par les effets néfastes de l'oligomérisation qui représentent de gros inconvénients pour la réussite commerciale du procédé Phillips.

Bibliographie

1. ZIEGLER K., HOLZKAMP E., BREIL H., MARTIN H., *Angew. chem.*, 67, 426 (1955).
2. NATTA G., *J. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955).
3. PETERS E.-F., EVERING B.-L., *U.S. Patent* 2,658,059 (1953).
4. FELLER M., FIELD E., *U.S. Patent* 2,658,059 (1953).
5. ZLETZ A., *U.S. Patent* 2,692,257 (1954).
6. ZLETZ A., *U.S. Patent* 2,780,617 (1957).
7. Phillips Petroleum Co, *Brevet belge* 530.617 (1954).
U.S. Patent 2,825,721 (1958).
Brevet français 1 135 292 (1957).
8. CLARK A., HOGAN J.-P., BLANKS R.-L., LANNING W.-C.,
Ind. Eng. Chem., 48, 1152 (1956).
9. TOPCHIEV A.-V., KRENTSEL B.-A., PERELMAN A.-I., MIES-
SEROV K.-G., *J. Polym. Sci.*, 34, 129 (1959).
10. TOPCHIEV A.-V., KRENTSEL B.-A., PERELMAN A.-I., RODE
T.-B., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 6, 365 (1959).
11. BORESKOV G.-K., ZHISKU V.-A., TYULIKOVA T.-Ya., *Dokl.
Akad. Nauk SSSR*, 136, 125 (1961).
12. MIHAIL R., CORLATEANU P., IONESCO A.-G., *J. Chim. Phys.*,
56, 568 (1959).
13. COSSEE P., VAN REIJEN L.-L., *Actes II^e Congrès International
de Catalyse*, Paris (1960), p. 1 679.
14. KAZANSKII V.-B., PETCHERSKAYA Yu.-N., *Cinétique et Cata-
lyse (URSS)* T. IV, éd. 2, p. 244 (1963).

15. RODE T.-B., KAZANSKII V.-B., PETCHERSKAYA, Yu.-N., *Zhur. fis. Khim.*, 35, N° 10, p. 2370 (1961).
16. PETCHERSKAYA Yu.-N., KAZANSKII V.-B., VOEDVOSKI V.-V., *Actes II^e Congrès International de Catalyse*, Paris (1960), p. 1679.
17. O'REILLY D.-E., Mac IVER D.-S., *J. Phys. Chem.*, 66, 276 (1962).
18. O'REILLY D.-E., *Advances in Catalysis*, vol. XII, 33 (1960).
19. TOPCHIEV A.-V., *J. Polym. Sci.*, 53, 195 (1961).
20. WEILL J.-L., *Thèse Lyon* (1960).
21. GREMILLON A.-F., KNOX W.-R., *J. of Catalysis*, 1, 216 (1962).
22. MATSUNAGA Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 868 (1957).
23. SELWOOD P.-S., LYON L., *Discuss. Faraday Soc.* 8, 227 (1950).
24. CHARLOT G., BEZIER D., *Traité de Chimie Analytique Quantitative*, Masson éd., Paris, p. 401.
25. BRUNAUEUR S., EMMETT P.-H., TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
26. BARRETT W.-T., JOYNER, HALLEND, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
27. DUCHENE J., *III^e Congrès International de la Détergence*, Cologne (1960), Vol. II, section B.
28. TOPCHIEV A.-V., KRENTSEL B.-A., PERELMAN A.-I., SMETANSUK V.-I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* 6, 365 (1959).
29. TRAMBOUZE Y., PERRIN M., WEILL J.-L., BARTHOMEUF D., PRETTRE M., *Actes II^e Congrès International de Catalyse*, Paris (1960).
30. BARTHOMEUF D., *Thèse Lyon* (1963).
31. ZAVOISKY E., *J. Phys. (URSS)*, 9, 211 (1945).
32. MIESSEROV K.-G., *Neftekhimia*, 11, N° 5, 681 (1962).
33. GUYOT A., BLANC C., DANIEL J.-C., TRAMBOUZE Y., *Compt. Rend.*, 253, 1795 (1961).
34. GUYOT A., DANIEL J.-C., *J. Polym. Sci.*, 1, 2989 (1961).
35. CAPONY J., DE MOURGUES L., *Séparation immédiate et Chromatographie*, 1961, Gams Ed., Paris (1962), p. 163.
36. DE MOURGUES L., ROCHINA V., *Bull. Soc. Chim. France*, 729 (1962).
37. TOPCHIEV A.-V., KRENTSEL B.-A., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 6, 1079 (1959).

38. KAZANSKII V.-B., PETCHERSKAYA Yu.-N., *Cinétique et Catalyse (URSS)*, 2, 454 (1961).
 39. TOPCHIEVA K.-V., CHARAIEV O.-K., *Chimie pétrolière (URSS)* T. I, N° 6, 780 (1961).
 40. CHARAIEV O.-K., TOPCHIEVA K.-V., *Chimie pétrolière (URSS)* T. II, N° 2, 107 (1962).
 41. SERGUEIEV G.-B., CHARAIEV O.-K., *Chimie pétrolière (URSS)* T. II, N° 2, 18 (1962).
 42. BUKANAIEVA F.-M., PETCHERSKAYA Yu.-N., KAZANSKII V.-B., DZIS'KO V.-A., *Cinétique et Catalyse (URSS)*, Vol. 3, N° 3, 358 (1962).
 43. FRIEDLANDER H.-N., *J. Polym. Sci.*, 38, 91 (1959).
 44. NATTA G., CORRADINI P., CESARI M., *Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.*, 22, 11 (1957).
 45. QUINN R.-G., RILEY J.-L., YOUNG D.-A., NOETHER H.-D., *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 166 (1959).
 46. RANALLI F., CRESPI G., *Modern Plastics Encyclopedia ; Modern Plastics*, New-York, 142-145 (1960).
 47. NATTA G., MAZZANTI G., CRESPI G., MORAGLIO G., *Chim. e Ind. (Milan)*, 39, 275 (1957).
 48. RUSSEL C.-A., *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, 219 (1960).
 49. SCHON K.-G., SCHULZ G.-V., *Z. Physik. Chem.*, 2, 197 (1954).
 50. BONNAR R.-U., DIMBAT M., STROSS F., *Number-Average Molecular Weights*, Interscience publishers Inc., New-York.
 51. MORAGLIO G., *Chim. e Ind. (Milan)*, 41, 879 (1959).
 52. SALOMON C.-F., CIUTTA I.-Z., *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 683 (1962).
 53. PERALDO M., *Gazz. Chem. Ital.*, 89, 798 (1959).
 54. McDONALD M.-P., WARD I.-M., *Polymer*, 2, 341 (1961).
 55. BRADER J.-J., *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 370 (1960).
 56. LUONGO J.-P., *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 302 (1960).
 57. LIANG C.-Y., PEARSON F.-G., *J. Mol. Spectry*, 5, 290 (1960).
 58. SIBILIA J.-P., WINCKLHOFFER R.-C., *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, S. 56 (1962).
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« Application de la résonance magnétique nucléaire haute résolution
à l'étude des polymères ».

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE, Ch. EYRAUD, Y. TRAMBOUZE, A. GUYOT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 13 avril 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

Tables des matières

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I. — Le catalyseur.	
A. — Elaboration du catalyseur	14
1) Le support	14
2) Imprégnation	16
3) Activation	17
4) Stockage	19
B. — Etude du catalyseur	19
1) Dosages chimiques	19
2) Surfaces et rayons de pore	24
3) Thermogravimétrie	26
4) Analyse thermique différentielle	28
5) Résonance paramagnétique électronique	30
CHAPITRE II. — La réaction de polymérisation. Lois générales.	
A. — Techniques expérimentales	35
1) Matières premières	35
Les impuretés	36
2) Méthode d'étude cinétique	36
Essais préliminaires	37
3) Appareillage	40
B. — Résultats généraux	43
1) Exemple de dépouillement des résultats cinétiques... ..	43
2) Ordre de la réaction par rapport au monomère.....	45
3) Ordre de la réaction par rapport au catalyseur.....	49
4) Influence de la pression initiale	50

CHAPITRE III. — Degré d'oxydation du chrome et activité catalytique.

A. — Influence du degré d'oxydation moyen du chrome sur l'activité catalytique	55
B. — Energie d'activation de la réaction. Influence du degré d'oxydation	62
C. — Etude R.P.E. de l'activité catalytique	67

CHAPITRE IV. — Phénomènes secondaires intervenant dans la cinétique de polymérisation.

A. — Influence des impuretés de la charge gazeuse.....	75
1) Loi cinétique dans le cas où les réactifs ne sont pas soumis au passage au travers de tamis moléculaires.	75
2) Essais d'identification des impuretés	80
Etude R.P.E. de l'adsorption d'impuretés sur le catalyseur	81
B. — Oligomérisation	83
1) Polymérisation sur gel non chromé	83
2) Influence de la température et de la pression sur l'oligomérisation	84
C. — Phénomène de diffusion	88

CHAPITRE V. — Etude des polymères.

A. — Généralités	89
B. — Fractionnement	90
1) Notice bibliographique	90
2) Technique et résultats expérimentaux	91
C. — Etude des masses moléculaires	93
1) Fraction soluble dans l'éther. Ebulliométrie	93
2) Fraction extraite à la décaline. Viscosimétrie	94
D. — Etude des polymères par spectroscopie infra-rouge..	98

CONCLUSION	103
------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	105
---------------------	-----

IMPRIMERIE SIBILAT
32, RUE MOLIERE LYON - 6^e

DÉPOT LÉGAL :
- 2^e TRIMESTRE 1964 -
